

Ermittlung der Ionenbeweglichkeiten von ClO_4^- und J^-
in DMSO bei 25°C aus kombinierten Leitfähigkeits-
messungen und Überföhrungszahlbestimmungen
nach dem Grenzflächenverfahren

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Lutz Strauß
aus Berlin

1973

Ermittlung der Konzentrationen von ClO_2^- und J^-
in DMF bei 25°C aus kombinierter Leitfähigkeits-
messung und Oxydationspotenzialmessungen
nach dem Gerstl-Verfahren

Digitized by the Internet Archive
in 2026

**Ermittlung der Ionenbeweglichkeiten von ClO_4^- und J^-
in DMSO bei 25°C aus kombinierten Leitfähigkeits-
messungen und Überföhrungszahlbestimmungen
nach dem Grenzflächenverfahren**

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Lutz Strauß
aus Berlin



1. Gutachter : Prof.Dr.G.Marx
 2. Gutachter : Prof.Dr.W.Schulze
- Tag der mündlichen Prüfung : 9.7.1973

Inhaltsverzeichnis

	<u>Seite</u>
0	Tabelle der verwendeten Symbole 1
1	Einleitung und Problemstellung 1
2	Theoretische Grundlagen 4
2.1	Ionenwanderung im elektrischen Feld 4
2.2	Die elektrolytische Überführung 6
2.2.1	Die Komponentenüberführungszahl 6
2.2.2	Die Komponentengeschwindigkeit 8
2.2.3	Übergang zum Hittorf-System 9
2.3	Theorie der Grenzflächenwanderung 11
2.3.1	Die Bestimmungsgleichung der Überführungszahl für den realen Fall 11
2.3.2	Der Selbststabilisierungseffekt 11
2.4	Die Wechselwirkung Solvens-Solvat 13
2.5	Die Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit 15
2.5.1	Zur Klassifikation von Elektrolytlösungen 15
2.5.2	Die Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit vollständig dissoziierter Elektrolyte 15
2.6	Die Konzentrationsabhängigkeit der Überführungszahl 21
3	Experimentelle Durchführung der Messungen 23
3.1	Das Prinzip des Meßverfahrens 23
3.2	Das Indikatorproblem 24
3.3	Experimentelle Einzelheiten 25
3.3.1	Der Meßplatz der Überführungszahlmessung 25
3.3.1.1	Die Meßzelle und die Elektroden 25
3.3.1.2	Die optische Lokalisierung 26
3.3.1.3	Der Meßstrom 27
3.3.1.4	Der Luftthermostat 28
3.3.1.5	Korrekturfaktoren 28
3.3.2	Die Leitfähigkeitsmeßanordnung 29

	<u>Seite</u>
3.3.3 Vorbereitung und Ausführung der Messungen	30
3.3.3.1 Die Ausgangssubstanzen und Lösungen	30
3.3.3.2 Durchführung der Leitfähigkeitsmessungen	32
4 Zusammenstellung der Meßwerte und rechnerische Auswertung	33
4.1 Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen	33
4.2 Ergebnisse der Überführungszahlmessungen	35
4.3 Berechnung der Solvatationszahlen	37
4.4 Fehlerkritik	39
4.4.1 Fehler der Leitfähigkeiten	39
4.4.2 Fehler der Überführungszahlen	40
4.5 Kritische Wertung der Ergebnisse	41
5 Zusammenfassung	49
6 Tabellen und Abbildungen	

Tabelle der verwendeten Symbole

a	Ionenparameter
A	Grenzanstieg in der DHO-Theorie
α	Konstante der DHO-Theorie
B'	Anstieg der Longworth-Funktion
B''	Anstieg der modifizierten Longworth-Funktion
β	Konstante der DHO-Theorie
c	analytische Konzentration (Äquivalentkonzentration)
c_i	Äquivalentkonzentration der Teilchensorte i
c_j	Äquivalentkonzentration der Ionensorte j
c_R	Äquivalentkonzentration der Komponente R
c_u	Äquivalentkonzentration der assoziierten Teilchen u
C	Zellkonstante
e_o	Elementarladung
$\vec{E}$	elektrische Feldstärke
ϵ	relative Dielektrizitätskonstante
f_i	Vorzeichen der Teilchenart i
f_u	Vorzeichen der Teilchenart u
F	Faradaysche Konstante
i	Teilchenart
I	Stromstärke
I_o	vom Lösungsmittel überführter Strom
I_i	von der Teilchenart i überführter Strom
I_R	Komponentenstrom
j	Ionensorte
J	Ionenstärke
k	Boltzmann-Konstante
κ	spezifische Leitfähigkeit
κ_o	spezifische Leitfähigkeit des Lösungsmittels
κ_{Lsg}	spezifische Leitfähigkeit einer Elektrolytlösung
l	Länge eines Leiters

L	Leitwert
Δ	Äquivalentleitfähigkeit
Δ_o	Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung
λ_j	Äquivalentleitfähigkeit der Ionensorte j
λ_j^o	Äquivalentleitfähigkeit der Ionensorte j bei unendlicher Verdünnung
λ_R	Komponentenleitfähigkeit
λ_R^o	Komponentenleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung
m	Molarität
m_j	molare Konzentration der Ionensorte j
M	Molekulargewicht
n	Konzentrationsmaß ($\text{val} \cdot \text{l}^{-1}$)
$\bar{n}_{R,i}$	Anzahl der Mole der Komponente R pro Mol der Teilchenart i
$\tilde{n}_{R,i}$	Anzahl der Äquivalente der Komponente R pro Äquivalent der Teilchenart i
N_A	Avogadrosche Konstante
N_i	Nettozahl der die Komponente R enthaltenen Teilchen der Art i
1N_i	Konzentr. der die Komponente R enthaltenen Teilchen der Art i in der Volumeneinheit
N_j	Anzahl der Ionen der Sorte j
N_R	Nettozahl der Komponenteneinheiten
n_j	Solvatationszahl der Ionensorte j
q	Leiterquerschnitt
Q	Ladungsmenge
r_{krist}	Ionenradius
r_j	Stokes'scher Radius eines Ions der Sorte j
r_j^{korr}	korrigierter Stokes'scher Radius
r_o	Radius eines Lösungsmittelteilchens
R	Komponente
R	Widerstand
ρ	spezifischer Widerstand

ρ, E	Terme der FO-Funktion
J_1, J_2	
t	Zeit
t_i	Hittorf'sche Überföhrungszahl
t_{beob}	beobachtete Hittorf'sche Überföhrungszahl
t_{korr}	korrigierte Hittorf'sche Überföhrungszahl
T	absolute Temperatur
T_R	Komponentenüberföhrungszahl
Θ	Dissoziationsgrad
u	Index für undissoziierte Teilchen
u_i	Beweglichkeit der Teilchensorte i
u_j	Beweglichkeit der Ionensorte j
u_R	Beweglichkeit der Komponente R
V	Volumen
v_i	Geschwindigkeit der Teilchensorte i
v_j	Geschwindigkeit eines Ions der Sorte j
v_R	Geschwindigkeit der Komponente R
v_u	Geschwindigkeit der Teilchensorte u
V_o	Molvolumen des Lösungsmittels
v_o	Volumen eines Lösungsmittelteilchens
v_{Gr}	Grenzschichtgeschwindigkeit
W_j	Reibungswiderstand
z_i	elektrochemische Valenz eines Teilchens der Sorte i
z_j	elektrochemische Valenz eines Ions der Sorte j
z_R	elektrochemische Valenz der Komponente R
η	Viskosität
η_o	Viskosität des Lösungsmittels

1 Einleitung und Problemstellung

Die Kenntnis physikalisch-chemischer Eigenschaften von Elektrolytlösungen ermöglicht die Lösung vieler theoretischer und praktischer Probleme. Eine der Schlüsselgrößen stellen die Ionenbeweglichkeiten dar, mit deren Hilfe der recht schwierige Komplex der Solvens-Solvat-Wechselwirkung untersucht werden kann.

Beweglichkeiten können ausschließlich durch kombinierte Leitfähigkeits- und Überführungszahlmessungen mit der erforderlichen Genauigkeit erhalten werden. Während Leitfähigkeiten nur über den gemeinsamen Einfluß von elektrophoretischem und Relaxationseffekt Auskunft geben, erlaubt die Kenntnis der Überführungszahlen Aussagen über den elektrophoretischen Effekt allein.

Dieser Tatsache trugen Mac Innes und Longworth in den dreißiger Jahren Rechnung, als sie das Grenzflächenverfahren für wässrige Elektrolytlösungen als präzise Überführungszahlmeßmethode entwickelten.

Daß Ionenbeweglichkeiten nicht nur von theoretischem Interesse sind, sieht man an der Entwicklung neuer elektrochemischer Methoden in der analytischen Chemie, z.B. amperometrische Titration, Hochfrequenztitration, Konduktometrie und Gegenstromelektrolyse.

Auch ist bei unterschiedlichen Beweglichkeiten der Ionen sogar eine Trennung von Eiweißstoffen¹⁾ und anderen, hochmolekularen Teilchen möglich.

Nun steht zwar für wässrige Lösungen ein umfangreiches Datenmaterial zur Verfügung, auf dem Gebiet der nichtwässrigen Lösungsmittel herrscht aber speziell ein Mangel an Überführungszahlen, der immer wieder in der Literatur betont wird. Der Grund hierfür liegt in der Schwierigkeit, exakte Meßwerte auch bei niedrigen Konzentrationen zu ermitteln.

Die klassischen Methoden, wie das Hittorf- oder EMK-Verfahren, scheitern entweder an der mangelnden analytischen Genauigkeit oder dem Fehlen

reversibel arbeitender Elektroden. Nur die Methode der "wandernden Grenzschicht" erlaubt Messungen mit einem Fehler von unter 0,1%. Hierbei wird die Geschwindigkeit einer im elektrischen Feld wandernden Grenzschicht gemessen, die zwischen der zu messenden Lösung und einer Indikatorlösung erzeugt wird. Sind Meßlösung oder Indikator gefärbt, oder unterscheiden sie sich erheblich in ihren Dichten, kann die Messung optisch erfolgen. Liegt dieser günstige Fall nicht vor, oder muß bei assoziierten Elektrolyten in extrem niedrigen Konzentrationsbereichen gearbeitet werden, kann nur auf das in neuerer Zeit entwickelte Radioisotopenverfahren²⁾ zurückgegriffen werden. Da nach dieser Methode sogar chemisch identische Lösungen gemessen werden können, ist zu erwarten, daß zu der Vielzahl existierender Leitfähigkeitsdaten die notwendigen Überföhrungszahlwerte in absehbarer Zeit ermittelt werden.

Für das Lösungsmittel DMSO liegen eine Reihe von sehr genauen physikalischen und elektrochemischen Daten vor. Nur M. Della Monica, D. Masciopinto und G. Tessari³⁾ haben Überföhrungszahlen bei hohen Konzentrationen im System $\text{AgClO}_4/\text{DMSO}$ zur Bestimmung von $\lambda^\circ \text{ClO}_4$ nach der Hittorf-Methode ermittelt.

Andere Autoren^{4,5)} haben versucht, Ionenleitfähigkeiten nach der Methode von Fowler und Kraus⁶⁾ unter Berücksichtigung des Kohlrausch'schen Satzes allein aus Leitfähigkeitsdaten großioniger Verbindungen zu erhalten.

Die ermittelten Ergebnisse unterschieden sich aber stark von den Werten, die Della Monica gefunden hatte. Eine Klärung dieser Diskrepanzen durch sehr genaue Leitfähigkeits- und Überföhrungszahlmessungen schien also unbedingt geboten.

Auch wurde das Lösungsmittel DMSO für die vorliegende Arbeit auf Grund seiner immer größer werdenden praktischen Bedeutung ausgewählt. Gutes Lösungsvermögen für anorganische Verbindungen, selektives für organische Substanzen und Gase lassen viele Verwendungsmöglichkeiten erkennen. Die recht hohe DK, der weite Bereich des flüssigen Aggregatzustandes sowie

die guten Solvenseigenschaften legen den Gedanken nahe, dieses dipolare, aprotische Lösungsmittel bei Prozessen zu verwenden, die den Ausschluß von Wasser erfordern.

In der vorliegenden Arbeit sollen nun die Ionenleitfähigkeiten des J^- , ClO_4^- und K^+ bei verschiedenen Konzentrationen ermittelt werden. Die Gültigkeit der Longworthfunktion zur Extrapolation auf die Werte bei unendlicher Verdünnung soll überprüft werden. Aus den so ermittelten Einzelionenleitfähigkeiten werden dann Rückschlüsse auf die Wechselwirkung Solvens-Solvat gezogen.

2 Theoretische Grundlagen

In den folgenden Kapiteln werden die wichtigsten theoretischen Zusammenhänge aufgeführt, die der vorliegenden Arbeit und der Auswertung der Meßergebnisse zugrunde liegen.

Es soll jedoch auf eingehende theoretische Erörterungen und erschöpfende Ableitungen verzichtet werden, so daß es sich hierbei im wesentlichen um eine Aneinanderreihung von Definitionen der Meßgrößen und Aufzählung ihrer Bestimmungsgleichungen handelt.

2.1 Ionenwanderung im elektrischen Feld

Für den Betrag der Geschwindigkeit $\vec{v}_i$ eines Ions der Sorte i und der elektrochemischen Valenz z_i in einer Lösung, das unter Einfluß eines homogenen elektrischen Feldes des Feldstärkenbetrages E wandert, gilt:

$$v_i = \frac{|z_i| \cdot e_0}{W_i} \cdot E \quad (1)$$

(e_0 = die Elementarladung, W_i = Reibungswiderstand)

Der Proportionalitätsfaktor $\frac{|z_i| \cdot e_0}{W_i}$ wird als Beweglichkeit u_i dieser Ionensorte definiert:

$$u_i = \frac{v_i}{E} \quad (2)$$

Es passieren also während der Zeit t bei der Wanderung N_i Ionen den Querschnitt q des linearen Leiters und transportieren $N_i \cdot |z_i| \cdot e_0$ Ladungen über die Strecke l_i , vorausgesetzt, die Volumeneinheit enthält $1 N_i$ Ionen der Sorte i .

Für N_i folgt wegen $v_i = \frac{l_i}{t}$:

$$N_i = {}^1N_i \cdot q \cdot v_i \cdot t \quad (3)$$

Der überführte Strom I_i ergibt sich somit zu :

$$I_i = \frac{|z_i| \cdot e_0 \cdot N_i}{t} = e_0 \cdot |z_i| \cdot {}^1N_i \cdot v_i \cdot q \quad (4)$$

Berücksichtigt man Gl. (2), so folgt für den Gesamtstrom I :

$$I = E \cdot e_0 \cdot q \cdot \sum_i {}^1N_i \cdot u_i \cdot |z_i| \quad (5)$$

bzw. für den Widerstand R des Leiters der Länge l unter Berücksichtigung des Ohmschen Gesetzes : $I = \kappa \cdot E \cdot q$ (κ = spezifische Leitfähigkeit) :

$$R = \frac{l}{\kappa} \cdot \frac{1}{q} = \frac{l}{e_0 \cdot \sum_i {}^1N_i \cdot |z_i| \cdot u_i} \cdot \frac{1}{q} \quad (6)$$

Berücksichtigt man, daß die Faraday - Konstante $F = e_0 \cdot N_i$ und ${}^1N_i = N_i \cdot m_i$ ist und setzt man die molare Konzentration der betrachteten Ionensorte gleich m_i , so läßt sich für κ schreiben:

$$\kappa = F \cdot \sum_i |z_i| \cdot m_i \cdot u_i = \sum_i c_i \cdot \lambda_i \quad (7)$$

Die Äquivalentleitfähigkeit ist definiert als:

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c} \quad (8)$$

Für die Ionenleitfähigkeit erhält man unter Berücksichtigung von Gl. (2) :

$$\lambda_i = \frac{|z_i| \cdot e_0^2 \cdot N_i}{W_i} = u_i \cdot F \quad (9)$$

2.2 Die elektrolytische Überführung

Im vorliegenden Kapitel wurden ausschließlich ionenspezifische Größen betrachtet. Diese sind direkt aus den Meßdaten nur beim Vorliegen eines starken oder schwachen, in zwei Ionensorten zerfallenden Elektrolyten erhältlich. Dieser günstige Fall liegt aber relativ selten vor, so daß für die zahlreichen Probleme schwacher und assoziierter Elektrolyte eine viel allgemeinere theoretische Behandlung angebracht erscheint.

2.2.1 Die Komponentenüberführungszahl

Man bezeichnet einen ionenbildenden Teil eines Elektrolytmoleküls als Ionenkomponente, unabhängig ob oder in welcher Form er in der Lösung vorhanden ist. Voraussetzung ist die additive Aufbaumöglichkeit der Teilchenarten aus den Ionenkomponenten. Ferner müssen die Komponenten mindestens die kleinsten jeweils in Lösung vorkommenden Bausteine des Elektrolyten sein. Die Komponentenüberführungszahl^{7,8)} wird dann definiert als:

$$T_R = \frac{I_R}{I} \quad (10)$$

Hierbei ist I_R der formale Strom, der von der Komponente R im elektrischen Feld über eine ruhend zum Lösungsmittel und senkrecht zur Stromrichtung gedachte Ebene (Bezugsebene) des Querschnitts q transportiert wird. Um jetzt T_R mit den mikrokosmischen Größen verknüpfen zu können, muß von folgenden Überlegungen ausgegangen werden:

In Lösung möge die Komponente R in i Teilchenarten vorliegen, davon in Form von j Ionen- und u ungeladenen Teilchenarten. Letztere können in den Solvathüllen der verschiedenen Ionen sowohl in Richtung der Anode als auch der Kathode transportiert werden. Während der Zeit t passieren

$$N_R = \frac{z_R}{|z_R|} \cdot \sum_i N_i \cdot n_{R,i} \quad (11)$$

Komponenteneinheiten die Bezugsebene. (N_i = Nettozahl der die Komponente R enthaltenen Teilchen der Art i, die die Bezugsebene in der Zeit t überqueren. $\tilde{n}_{R,i}$ = Anzahl der Mole der Ionenkomponente R pro Mol der Teilchenart i. z_R = elektrochemische Valenz, die die Komponente besitzen würde, wenn sie ional vorläge.)

Der Faktor $\frac{z_R}{|z_R|}$ bewirkt ein positives N_R , wenn der Nettotransport in die Richtung erfolgt, in die R als Ion wandern würde. Für die formale Komponentenladung Q_R ergibt sich dann:

$$Q_R = |z_R| \cdot N_R \cdot e_0 \quad (12)$$

und damit für den Komponentenstrom:

$$I_R = \dot{Q}_R = \dot{N}_R \cdot |z_R| \cdot e_0 = \frac{z_R |z_R|}{|z_R|} \cdot e_0 \cdot \sum_i \dot{N}_i \cdot \tilde{n}_{R,i} \quad (13)$$

Berücksichtigt man die Gl. (3) und (7) und damit die Beziehung

$$\tilde{n}_{R,i} \cdot |z_R| \cdot \dot{N}_i = c_i \cdot N_l \cdot q \cdot \tilde{n}_{R,i} \cdot v_i = c_i \cdot N_l \cdot q \cdot \tilde{n}_{R,i} \cdot |v_i| \cdot \frac{z_i}{|z_i|} \quad (14)$$

mit c_i = Äquivalentkonzentration der Teilchenart i und $\tilde{n}_{R,i}$ = Anzahl der Äquivalente der Komponente R pro Äquivalent der Teilchenart i.

Es folgt dann für den Komponentenstrom:

$$I_R = \frac{z_R}{|z_R|} \cdot F \cdot q \cdot \sum_i c_i \cdot v_i \cdot \tilde{n}_{R,i} \quad (15)$$

Aus den Gl. (10), (15) und (5) läßt sich für die Komponentenüberföhrungszahl entwickeln:

$$T_R = \frac{I_R}{I} = \frac{\frac{z_R}{|z_R|} \sum_i c_i \cdot v_i \cdot \tilde{n}_{R,i}}{\sum_i c_i \cdot v_i} \quad (16)$$

oder, unter Berücksichtigung von (2), (9) und (7)

$$T_R = \frac{\frac{z_R}{|z_R|} \sum_i c_i \cdot \tilde{n}_{R,i} \cdot \lambda_i}{\sum_i c_i \cdot \lambda_i} = \frac{\frac{z_R}{|z_R|} \sum_i c_i \cdot \tilde{n}_{R,i} \cdot \lambda_i}{\kappa} \quad (17)$$

2.2.2 Die Komponentengeschwindigkeit

Erweitert man Gl. (15) mit c_R (Äquivalentkonzentration der Komponente R) so folgt:

$$I_R = F \cdot q \cdot c_R \cdot \frac{z_R}{|z_R|} \cdot \sum_i \frac{c_i}{c_R} \cdot \tilde{n}_{R,i} \cdot v_i \quad (18)$$

wobei $\frac{c_i}{c_R} \cdot \tilde{n}_{R,i} = \frac{c_{R,i}}{c_R}$ diejenige Wahrscheinlichkeit darstellt, die Komponente R in der i-Form anzutreffen. Damit ist der Ausdruck

$$\frac{z_R}{|z_R|} \cdot \sum_i \frac{c_i}{c_R} \cdot \tilde{n}_{R,i} \cdot v_i = \frac{z_R}{|z_R|} \cdot \sum_i \frac{c_i}{c_R} \cdot \tilde{n}_{R,i} \cdot |v_i| \cdot \frac{z_i}{|z_i|} \equiv v_R \quad (19)$$

ein Mittelwert, der als Komponentengeschwindigkeit definiert werden soll.

Durch den Faktor $f_i = \frac{z_i}{|z_i|}$ soll das Vorzeichen von v_i festgelegt werden. Spaltet man v_R in einen die Wanderung der Ionen j beschreibenden Term und einen, der den Transport der ungeladenen Teilchen u in den Solvathüllen der Ionen j berücksichtigt, auf, so folgt:

$$v_R = \frac{z_R}{|z_R|} \left[\sum_j \frac{c_j}{c_R} \cdot \tilde{n}_{R,j} \cdot |v_j| \cdot f_j + \sum_u \frac{c_u}{c_R} \cdot \tilde{n}_{R,u} \cdot |v_u| \cdot f_u \right] \quad (20)$$

(c_u ist die Äquivalentkonzentration der ungeladenen Teilchen der Art u , v_u ihre Geschwindigkeit, f_u das Vorzeichen derselben und $\tilde{n}_{R,u}$ die Anzahl der Äquivalente der Komponente R, die in einem Äquivalent der Teilchenart u enthalten ist.

Da die Geschwindigkeit der Teilchen u der Mittelwert der Geschwindigkeit der sie transportierenden Ionen j ist, kann man schreiben:

$$|v_u| \cdot f_u = v_u = \sum_j v_{u,j} \cdot \frac{z_{u,j}}{|z_{u,j}|} \cdot \frac{c_{u,j}}{c_u} \quad (21)$$

Dabei ist $c_{u,i} = c_i \cdot \tilde{n}_{u,i}$ die Äquivalentkonzentration der ungeladenen Teilchen, die von den Ionen der Art i befördert werden, $z_{u,i}$ die Valenz des betreffenden Zentralions und $v_{u,i}$ seine Geschwindigkeit.

Wenn man jetzt die Gl. (20) und (21) verknüpft, ergibt sich für v_R :

$$v_R = \frac{z_R}{|z_R|} \left[\sum_i \frac{c_i}{c_R} \cdot \tilde{n}_{R,i} \cdot v_i \cdot \frac{z_i}{|z_i|} + \sum_u \frac{c_{R,u}}{c_R} \cdot \sum_i v_{u,i} \cdot \frac{z_{u,i}}{|z_{u,i}|} \cdot \frac{c_{u,i}}{c_u} \right] \quad (22)$$

Wird diese Gleichung mit E^{-1} multipliziert, erhält man die Komponentenbeweglichkeit u_R , aus der nach der Beziehung $F \cdot u_R = \lambda_R$ die Komponentenleitfähigkeit erhalten wird:

$$\begin{aligned} \lambda_R &= \frac{z_R}{|z_R|} \left[\sum_i \lambda_i \cdot \frac{z_i}{|z_i|} \cdot \frac{c_{R,i}}{c_R} + \sum_u \frac{c_{R,u}}{c_R} \cdot \sum_i \lambda_{u,i} \cdot \frac{z_{u,i}}{|z_{u,i}|} \cdot \frac{c_{u,i}}{c_u} \right] \\ &= \frac{z_R}{|z_R|} \sum_i |\lambda_i| \frac{z_i}{|z_i|} \cdot \frac{c_{R,i}}{c_i} = \frac{z_R}{|z_R|} \sum_i \lambda_i \cdot \frac{c_{R,i}}{c_R} \end{aligned} \quad (23)$$

Wird diese Gleichung nach $\lambda_R \cdot c_R$ aufgelöst, und Gl. (17) nach $T_R \cdot \kappa$, so erkennt man, daß $T_R \cdot \kappa = \lambda_R \cdot c_R$ oder

$$T_R = \frac{\lambda_R \cdot c_R}{\kappa} \quad \text{ist.} \quad (24)$$

2.2.3 Übergang zum Hittorf-System

Liegen starke Elektrolyte vor, können einige Vereinfachungen gemacht werden:

So wird $c_R = c_i$, $\tilde{n}_{R,i} = 1$ und $z_R = z_i$.

Da auch ungeladene Teilchen nicht vorhanden sind, wird aus Gl. (23):

$\lambda_R = \lambda_i$ und Gl. (24) kann geschrieben werden:

$$T_R = \frac{\lambda_i \cdot c_i}{\kappa} = t_i \quad (25)$$

Für den Spezialfall eines einzigen, in zwei Ionenarten zerfallenden Elektrolyten wird $c_R = c_i = c$ und $\lambda = c \cdot \Lambda$. Für die Überföhrungszahl ergibt sich dann:

$$t_i = \frac{\lambda_i}{\Lambda} \quad (26)$$

Beim Vorliegen eines schwachen, symmetrischen Elektrolyten gilt unter Vernachlässigung des Solvathüllentransportes : $c_R = c = \frac{c_i}{\Theta}$ und $\lambda_R = \Theta \cdot \lambda_i$.

Damit wird Gl. (25) zu:

$$t_i = \frac{\lambda_i \cdot c_i}{\lambda} = \frac{\lambda_i \cdot \Theta}{\Lambda} \quad (27)$$

Hiermit zeigt sich also, daß in der Literatur die einfacheren Spezialfälle als allgemein gültig abgehandelt werden, während die Betrachtung der Problematik mit Hilfe des Komponentensystems bisher leider noch zu kurz kommt.

2.3 Theorie der Grenzflächenwanderung

2.3.1 Die Bestimmungsgleichung der Überföhrungszahl für den realen Fall

Eine Grenzschicht zwischen zwei binären Elektrolytlösungen, die die Anionen j und k sowie ein gemeinsames Kation enthalten, wandert in einem zylindrischen Rohr mit dem Querschnitt q . Bei Kenntnis der Wanderungsstrecke l_j und der Wanderungszeit t läßt sich die Wanderungsgeschwindigkeit der Grenzschicht v_{Gr} und damit auch v_j bestimmen⁹⁾:

$$v_{Gr} = v_j = \frac{l_j}{t} = u_j \cdot E \quad (28)$$

Berücksichtigt man die Gl. (6) und (8) gelangt man zu:

$$u_j = \frac{l_j \cdot q \cdot \lambda_j}{l \cdot t} = \frac{l_j \cdot q \cdot \Lambda \cdot c}{l \cdot t} \quad (29)$$

$l_j \cdot q$ ist aber das vom Ion j verlassene und vom Indikatorion eingenommene Meßstreckenvolumen V , so daß Gl. (29) übergeht in:

$$\frac{u_j \cdot F}{\Lambda} = \frac{\lambda_j}{\Lambda} = \frac{V \cdot F \cdot c}{l \cdot t} = t_j \quad (30)$$

Dieser Ausdruck stellt die Bestimmungsgleichung für den idealen Fall dar, bei dem weder Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels noch durch Elektrodenprozesse bedingte Volumenänderungen auftreten.

2.3.2 Der Selbststabilisierungseffekt

Voraussetzungen für eine Überföhrungszahlbestimmung mittels der Methode der "wandernden Grenzschicht" ist eine scharfe, konstant wandernde Grenzschicht. Diese kann bei Anliegen eines elektrischen Feldes aber nur bestehen, wenn an ihr die Geschwindigkeiten des Ions j und des Indikatorions k gleich sind.

$$v_j = v_k \quad (31)$$

Aus Gl. (31) folgt unter Berücksichtigung von Gl. (30) die Kohlrausch-Bedingung:

$$\frac{t_j}{t_k} = \frac{c_j}{c_k} \quad (32)$$

Eine weitere Vorbedingung ist noch die sehr kleine Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels gegenüber der Gesamtleitfähigkeit.

Weiterhin muß die Beweglichkeit des Indikatorions kleiner als die des vorwandernden Ions sein:

$$u_k < u_j \quad (33)$$

also: $\kappa_k < \kappa_j$ und $E_k > E_j$.

Ein über die Grenzschicht tretendes Indikatorion k wird also auf Grund der niedrigeren Feldstärke abgebremst, während ein über die Grenzschicht zurückgefallenes Ion j wieder zurückbeschleunigt wird.

2.4 Die Wechselwirkung Solvens-Solvat

In Elektrolytlösungen treten nicht nur Wechselwirkungen der Ionen untereinander sondern auch mit dem Lösungsmittel auf. Zwei Gründe sind hierfür maßgebend:

Erstens herrscht eine elektrostatische Ion-Lösungsmitteldipol-Wechselwirkung und zweitens bewirkt das Ionenfeld eine Auflösung der Struktur des Lösungsmittels.

Den Umfang dieser Wechselwirkung gibt die Solvatationszahl n_i an, sie ist identisch mit der Anzahl der das Ion in erster Sphäre umgebenden Lösungsmittelmoleküle.

Sie wird unter anderem aus dem hydrodynamischen Radius r_i des solvatisierten Ions ermittelt. Dieser wiederum kann bei bekannter Einzelionenleitfähigkeit berechnet werden:

Bei Gültigkeit des Stokes'schen Gesetzes läßt sich bekanntlich in Gl. (9) der Reibungskoeffizient W_i durch den Ausdruck $6\eta\pi r_i$ ersetzen, so daß man erhält:

$$\lambda_i^o \eta^o = \frac{|z_i| \cdot e_o^2 \cdot N_i}{6\pi \cdot r_i} \quad (34)$$

Dann folgt für r_i :

$$r_i = \frac{|z_i| \cdot e_o \cdot F}{6\pi \cdot \eta^o \cdot \lambda_i^o} = \frac{|z_i| \cdot e_o^2 \cdot N_i}{6\pi \cdot \eta^o \cdot \lambda_i^o} \quad (35)$$

Walden fand, daß bei nicht strukturierten Lösungsmitteln und Ionen, deren Radius groß ist gegen den der Lösungsmittelmoleküle, das Produkt $\lambda_i^o \cdot \eta^o$ einen konstanten Wert ergibt. (Walden'sche Regel).

Wie man aus Gl. (35) entnehmen kann, gilt sie bei Konstanz von r_i in den verschiedenen Lösungsmitteln. Berechnungen, durchgeführt mit Gl. (35) zeigten jedoch, daß das Stokes'sche Gesetz in vielen Lösungsmitteln nicht gilt. Darum haben Robinson und Stokes¹⁰⁾ einen Korrekturfaktor für die Radien

solvatisierter Ionen in wässriger Lösung eingeführt.

Sie berechneten den echten Radius $r_i^{\text{kor}}r$ von tetraalkylierten Ammonium-
ionen aus bekannten Bindungsabständen sowie den van der Waals'schen Ra-
dien der Alkylgruppen. Trägt man $r_i^{\text{kor}}r/r_i$ gegen r_i auf, erhält man eine
Kurve, die bei einem Radius von ca $5 \text{ \AA}$ gegen 1 geht.

Man überträgt diese Korrektur, die für alle $r_i > 2 \text{ \AA}$ gilt, auch auf andere
Lösungsmittel. Das ist jedoch nur bedingt möglich, da Struktur und DK jedes
Lösungsmittels verschieden sind.

Aus dem Molvolumen $\bar{V}_0$ erhält man, bei angenommener Kugelsymmetrie der
Lösungsmittelteilchen, ihren Radius r_0 :

$$r_0 = \sqrt[3]{\frac{3\bar{V}_0}{4N_l \cdot \pi}} = \sqrt[3]{\frac{3M}{4\rho \cdot N_l \cdot \pi}} \quad (36)$$

Das Volumen V_n der Solvathülle läßt sich dann berechnen nach:

$$V_n = \frac{4\pi}{3} (r_i^3 - r_{\text{krist}}^3) \quad (37)$$

Abschätzungsweise kann man nun einen Wert für die Solvatationszahl n_i des
Ions i angeben:

$$n_i = \frac{V_n}{V_0} \quad (38)$$

2.5 Die Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit

2.5.1 Zur Klassifikation von Elektrolytlösungen

Betrachtet man Elektrolyte in ihrem ursprünglichen Zustand, d. h. bevor sie gelöst sind, so kann man sie in echte und potentielle Elektrolyte einteilen: Erstere liegen schon als ionale Verbindungen vor, während potentielle Elektrolyte erst durch Reaktionen mit dem Lösungsmittel Ladungsträger bilden.

Die Lösungen beider Elektrolytarten sind aber wieder zu unterteilen:

Bei vollständiger Dissoziation spricht man von starken Elektrolyten.

Ist jedoch nur ein Bruchteil dissoziiert, liegt also ein Teil des Elektrolyten molekular gelöst vor, bezeichnet man ihn als schwach.

Schließlich gibt es noch die assoziierten Elektrolyte. Hier treten solvatisierte Ionen zu höheren Aggregaten zusammen.

Die theoretische Behandlung der Leitfähigkeit soll jedoch auf den Fall des echten, starken Elektrolyten beschränkt bleiben.

2.5.2 Die Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit vollständig dissoziierter Elektrolyte

Alle modernen Elektrolyttheorien fußen auf derjenigen von Debye und Hückel. Diese Theorie postuliert eine Ionenwolke, mit der sich ein Ion umgibt. Der Durchmesser dieser "Ionenatmosphäre" wird bekanntlich mit abnehmender Elektrolytkonzentration und zunehmender DK größer, die elektrostatische Wechselwirkung hingegen immer geringer.

Um nun auch irreversible Vorgänge, wie z.B. die Wanderung der Ionen im elektrischen Feld, berücksichtigen zu können, hat Onsager¹¹⁾ die Theorie erweitert, indem er den elektrophoretischen und den Relaxationseffekt in der

in der Rechnung berücksichtigte.

Er fand:

$$\lambda_i = \left[\lambda_i^0 - \frac{10^7 \cdot |z_i| \cdot e_0 \cdot F}{6\pi \cdot \eta} \cdot \frac{\kappa}{1 + \kappa a} \right] \left(1 - \frac{E_{\text{Rel}}}{E} \right) \quad (39)$$

(E_{Rel} = Relaxationsfeldstärke)

Setzt man nun für stark verdünnte Lösungen $1 + \kappa a = 1$ und vernachlässigt man das Produkt

$\frac{10^7 \cdot |z_i| \cdot e_0 \cdot F \cdot \kappa}{6\pi \cdot \eta} \cdot \frac{E_{\text{Rel}}}{E}$ als klein gegenüber den anderen Termen, so erhält man mit

$$\kappa^2 = \frac{8\pi \cdot e_0^2 \cdot N_I}{1000 \varepsilon \cdot k \cdot T} \cdot \frac{1}{2} \cdot \sum m_i \cdot z_i^2 \quad (40)$$

$$\text{und} \quad E_{\text{Rel}} = \frac{z_+ \cdot z_- \cdot e_0^2}{3\varepsilon \cdot k \cdot T} \cdot \frac{q \cdot \kappa}{1 + \sqrt{q}} \cdot E \quad (41)$$

jetzt theoretisch fundiert das von Kohlrausch empirisch gefundene Quadratwurzelgesetz:

$$\lambda_i = \lambda_i^0 - \left[\frac{e_0^3 \cdot \sqrt{8\pi \cdot N_I} \cdot |z_+ \cdot z_-| \cdot q \cdot \lambda_i^0}{3\sqrt{1000} (\varepsilon \cdot k \cdot T)^{3/2} (1 + \sqrt{q})} + \frac{e_0^2 \cdot F \cdot |z_i| \cdot \sqrt{\frac{8\pi \cdot N_I}{10^3 \varepsilon k T}}}{6\pi \cdot \eta} \right] \sqrt{J} \quad (42)$$

$$\text{mit} \quad q = \frac{|z_+| \cdot |z_-|}{|z_+| + |z_-|} \cdot \frac{\lambda_+^0 + \lambda_-^0}{|z_+| \cdot \lambda_-^0 + |z_-| \cdot \lambda_+^0}$$

Im Falle eines in zwei Ionensorten zerfallenden Elektrolyten faßt man die stoffspezifischen Konstanten zusammen zu :

$$\alpha = \frac{e_0^3 \sqrt{8\pi \cdot N_I} |z_+ \cdot z_-| \cdot q}{3 \sqrt{10^3} \cdot (\varepsilon k T)^{3/2} (1 + \sqrt{q})} \quad (43)$$

$$|z_i|\beta = \frac{e_o^2 \cdot F}{6\pi \cdot \eta} \cdot \sqrt{\frac{8\pi \cdot N_i}{10^3 \epsilon kT}} \quad (44)$$

Somit kann Gl. (42) vereinfacht werden zu:

$$\lambda_i = \lambda_i^o - (\alpha \lambda_i^o + |z_i|\beta) \sqrt{J} \quad (45)$$

und daraus folgt für die Äquivalentleitfähigkeit:

$$\Lambda = \Lambda_o - [\alpha \Lambda_o + \beta(|z_+| + |z_-|)] \sqrt{J} = \Lambda_o - S \sqrt{J} \quad (46)$$

Da in Lösungsmitteln mit einer DK < 50 die reale Steigung der Grenzgeraden mit der theoretischen nicht immer übereinstimmt, man also nicht sehr genau auf Λ_o bei unendlicher Verdünnung extrapolieren kann, mußte die DHO - Theorie erweitert werden. Shedlovsky löste Gl. (46) für einen starken 1 - 1 - Elektrolyten, bei dem bekanntlich $J = c$ ist, nach Λ_o auf und erhielt:

$$\Lambda_o = \frac{\Lambda + 2\beta \cdot \sqrt{c}}{1 - \alpha \cdot \sqrt{c}} \quad (47)$$

wobei Λ_o entgegen der Erwartung abhängig vom jeweiligen Λ ; c - Wertepaar ist. Er fand aber empirisch, daß die Auftragung der so berechneten Λ_o - Werte (als $\tilde{\Lambda}_o$ bezeichnet) gegen c eine Gerade ergibt, deren Extrapolation auf $c = 0$ zum korrekten Λ_o - Wert führen muß. Als Geradengleichung formuliert ergibt sich:

$$B c + \Lambda_o = \frac{\Lambda + 2\beta \cdot \sqrt{c}}{1 - \alpha \cdot \sqrt{c}} = \tilde{\Lambda}_o \quad (48)$$

Nach Gl. (45) kann diese Gleichung auch für Einzelionenleitfähigkeiten geschrieben werden:

$$\tilde{\lambda}_i^o = \frac{\lambda_i + \beta \sqrt{c}}{1 - \alpha \sqrt{c}} \quad (49)$$

In manchen Fällen jedoch erhält man eine schwach gekrümmte Kurve, die als analytischen Ausdruck die Differenz zwischen einem linearen und einem logarithmischen Term beinhaltet. Shedlovsky und Brown¹²⁾ trugen also $(\tilde{\Lambda}_o - \Lambda_o) / c$ gegen $\log c$ auf und fanden bei niedrigen Konzentrationen

(bis $c = 3 \cdot 10^{-3}$ Val/l) ebenfalls einen geradlinigen Verlauf, so daß sich mit den Konstanten B und D folgende Gleichung ergibt:

$$\tilde{\Lambda}_0 = \Lambda_0 + Bc + Dc \cdot \log c - Ec^2 \quad (50)$$

Löst man diese Gleichung auf, so erhält man:

$$\Lambda = \Lambda_0 - \Lambda_0 \cdot \alpha \sqrt{c} - 2\beta \cdot \sqrt{c} + Bc - Bac^{3/2} + Dc \cdot \log c - \alpha Dc^{3/2} \cdot \log c - Ec^2 + Eac^{5/2} \quad (51)$$

Die Anwendung dieser Funktion ist jedoch nur sinnvoll, wenn der absolute Fehler der Differenz ($\tilde{\Lambda}_0 - \Lambda_0$) erheblich kleiner als die Differenz selber ist.

Um aber experimentelle Ergebnisse hoher Genauigkeit über einen relativ großen Konzentrationsbereich theoretisch fundiert wiedergeben zu können, haben R. M. Fuoss und L. Onsager¹³⁾ die DHO-Theorie verfeinert. Sie erstellten durch problemgerechte Randbedingungen und Revision der Näherungen eine Leitfähigkeitsgleichung, die den neueren, sehr genauen Meßdaten angemessen ist.

Danach gilt für 1-1-Elektrolyte:

$$\Lambda = \Lambda_0 - sc^{1/2} + Ec \cdot \log c + J_1c - J_2c^{3/2} \quad (52)$$

$$\text{wobei} \quad E = 2,303 \left[\frac{\kappa^2 \cdot \sigma^2 \cdot b^2}{24c} \cdot \Lambda_0 - \frac{\kappa \cdot a \cdot b \cdot 2\beta}{16c^{1/2}} \right] \quad (53)$$

$$\text{und} \quad b = \frac{e_0^2}{a \cdot \epsilon \cdot kT} \quad (54)$$

sind.

$$\text{Es gilt für } J_1: \quad J_1 = \Phi_1 \Lambda_0 + \Phi_4 \quad (55)$$

$$\text{mit} \quad \Phi_1 = \kappa^2 \cdot \sigma^2 \cdot b^2 (12c)^{-1} [g(b) + \ln \kappa a c^{-1/2} + 0,9074] \quad (56)$$

$$g(b) = \frac{2}{b} + \frac{2}{b^2} + \frac{1}{b^3} \quad (57)$$

$$\text{und} \quad \Phi_4 = 2\beta \left[\alpha + \frac{11\kappa a}{12\sqrt{c}} - \frac{\kappa ab}{8c^{1/2}} (1,0170 + \ln \frac{\kappa a}{\sqrt{c}}) \right] \quad (58)$$

$$J_2 \text{ ist: } J_2 = \phi_3 \Lambda_0 + \frac{2\beta \cdot \kappa^2 \cdot a^2}{c} \quad (59)$$

$$\text{und } \phi_3 = \left[\frac{(ab\kappa)^3 \cdot \sqrt{2}}{(\sqrt{c})^3 \cdot 24} \right] \left[\frac{1}{b^3} + \frac{2}{b^2} - \frac{1,0776}{b} \right] \quad (60)$$

Die Gleichung von Fuoss - Onsager kann natürlich auch für Einzelionenleitfähigkeiten formuliert werden:

$$\begin{aligned} \lambda_i = \lambda_i^0 - (\alpha \lambda_i^0 + \beta) \sqrt{c} + \left[2,303 \left(\frac{\kappa^2 \cdot a^2 \cdot b^2}{24c} \right) \lambda_i^0 - \frac{\kappa \cdot a \cdot b \cdot \beta}{16c^{1/2}} \right] c \cdot \log c + \\ + \left[\frac{(\kappa \cdot a \cdot b)^2}{12c} \cdot \lg(b) + \ln \frac{\kappa a}{\sqrt{c}} + 0,9074 \right] \lambda_i^0 + \beta \left(\alpha + \frac{11\kappa a}{12\sqrt{c}} - \right. \\ \left. - \frac{\kappa ab}{8\sqrt{c}} \{ 1,0170 + \ln \frac{\kappa a}{\sqrt{c}} \} \right) c - \left[\left(\frac{(ab\kappa)^3 \sqrt{2}}{(\sqrt{c})^3 \cdot 24} \right) \left(\frac{1}{b^3} + \frac{2}{b^2} - \frac{1,0776}{b} \right) \lambda_i^0 + \right. \\ \left. + \frac{\beta \cdot \kappa^2 \cdot a^2}{c} \right] c^{3/2} \quad (61) \end{aligned}$$

Es gilt ferner die Beziehung:

$$\frac{\kappa^2}{c} = \frac{\pi \cdot e_0^2 \cdot Na}{125 \epsilon kT} \quad (62)$$

Da nach Gl. (54) $a \cdot b = \text{konstant}$ und wegen Gl. (62) $\frac{\kappa}{\sqrt{c}} = \text{konstant}$ sind, ergeben sich folgende Relationen:

Sowohl der E- als auch der S-Term sind von der Konzentration und der Ionengröße unabhängig. J_1 und J_2 sind zwar konzentrationsabhängig, hängen aber über b oder auch direkt von der Ionengröße ab.

Bei der numerischen Auswertung von Meßdaten wird der J_2 -Term wegen seines verschwindend geringen Einflusses meistens vernachlässigt.

Vergleicht man jetzt die Gleichungen von Shedlovsky, Fuoss - Onsager und Shedlovsky - Brown, so sieht man, daß sie sich nur in der Anzahl ihrer höheren Terme unterscheiden.

$$\Delta = \Delta_0 - S^{1/2} + Bc$$

$$\Delta = \Delta_0 - S^{1/2} + Ec \log c + J_1 c - J_2 c^{3/2}$$

$$\Delta = \Delta_0 - S^{1/2} + Dc \log c + Bc - Bac^{3/2} - Ec^2 + Eac^{5/2} - Dac^{3/2} \log c$$

Die Ausführlichkeit der Shedlovsky-Brown-Funktion gegenüber der von Fuoss-Onsager bringt aber keine Vorteile, da bei den notwendigerweise niedrigen Konzentrationen Glieder mit höheren Potenzen von c kaum einen Einfluß auf das Ergebnis einer numerischen Auswertung haben.

2.6 Die Konzentrationsabhängigkeit der Überföhrungszahl

Zwischen der Überföhrungszahl und der Einzelionenleitfähigkeit besteht ein funktioneller Zusammenhang. Also sind auch die Überföhrungszahlen konzentrationsabhängig. Für starke 1-1 - Elektrolyte gilt nun im Bereich der DHO - Grenzgeraden:

$$t^- = \frac{\lambda^-}{\lambda^+ + \lambda^-} = \frac{\lambda_0^- - (\alpha \lambda_0^- + \beta) \sqrt{c}}{\Lambda_0 - (\alpha \Lambda_0 + 2\beta) \sqrt{c}} \quad (63)$$

In dieser Gleichung wird nach Longworth¹⁴⁾ substituiert:

$$\lambda_0^- = t_0^- \Lambda_0 \quad \text{und} \\ \Lambda_0 - (\alpha \Lambda_0 + 2\beta) \sqrt{c} = \Delta' \quad (64)$$

Nach Umformung erhält man für die Tangente an der $t = f(\sqrt{c})$ - Kurve im Punkt $c = 0$:

$$t^- = t_0^- + \frac{(2t_0^- - 1)}{\Lambda_0} \cdot \beta \sqrt{c} \quad (65)$$

Diese Gleichung kann jedoch nur verwendet werden, wenn Überföhrungszahl - messungen bei extremen Verdünnungen vorliegen. Für den Normalfall jedoch mußten mehr oder weniger empirische Funktionen gefunden werden.

Gl. (65) läßt sich umformen zu:

$$\Delta' t^- + \beta \sqrt{c} \\ t_0^- = \frac{\Delta' t^- + \beta \sqrt{c}}{\Delta' + 2\beta \sqrt{c}} \quad (66)$$

Für jedes Wertetripel t^- , Δ' und c müßte nun t_0^- denselben Wert ergeben. Statt dessen wurde von Longworth empirisch gefunden, daß t_0^- als t_L^- bezeichnet, linear von der Konzentration abhängt, so daß die Extrapolation auf $c = 0$ den gewünschten Wert t_0^- liefert. Die mathematische Formulierung lautet:

$$t_L^- = \frac{\Lambda t^- + \beta \sqrt{c}}{\Lambda + 2\beta \sqrt{c}} = B'c + t_0^- \quad (67)$$

Der Vorteil dieser Funktion empirischen Charakters (Sie kann auch nicht durch die FO-Theorie theoretisch fundiert werden) besteht in der Möglichkeit, Meßwerte höherer Konzentrationsbereiche zu verwenden. Man bedenke aber, daß in der Ausgangsgleichung (63) sowohl die Beweglichkeit als auch die Äquivalentleitfähigkeit die Relaxationskorrektur enthalten, so daß man für diese Gleichung schreiben muß:

$$t^- = \frac{\lambda_0^- - \beta \sqrt{c}}{\Lambda_0 - 2\beta \sqrt{c}} \quad (68)$$

oder für die Tangente:

$$t^- = t_0^- - \frac{(0,5 - t_0^-) 2\beta \sqrt{c}}{\Lambda_0} \quad (69)$$

Mit Gl. (68) lassen sich in wässriger Lösung Meßergebnisse bis etwa $c = 1 \text{ Val l}^{-1}$ repräsentieren.

Gl. (68) läßt sich zu einer modifizierten Longworth - Funktion¹⁵⁾ umformen:

$$t_S^- = \frac{t^- (\Lambda_0 - 2\beta \sqrt{c}) + \beta \sqrt{c}}{\Lambda_0} \quad (70)$$

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß diese theoretisch korrektere Funktion (Sie enthält auf Grund der Quotientenbildung aus der Gl. (39) und der analogen für Äquivalentleitfähigkeiten keine α -Terme mehr) keine so gute Gerade ergibt wie die Longworth - Funktion.

Bei linearem Verlauf ergäbe t_S^- gegen c aufgetragen die Geradengleichung:

$$t_S^- = t_0^- + B''c \quad (71)$$

3 Experimentelle Durchführung der Messungen

3.1 Das Prinzip des Meßverfahrens

Da das Prinzip der Leitfähigkeitsmessung hinreichend bekannt ist, soll an dieser Stelle nur auf die Überführungszahlmessungen eingegangen werden.

Hierbei hat sich die Methode der "Grenzflächenwanderung"¹⁶⁾ als besonders geeignet erwiesen, da sie die direkte Messung der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionenkomponente, oder wie im vorliegenden Fall, des zu untersuchenden Ions erlaubt.

In dieser Arbeit wurde die Grenzschicht nach der Shearing - Methode¹⁷⁾ erzeugt, da blanke Metallelektroden Lösungsmittelreaktionen hervorrufen, die das autogene Verfahren ausschließen.

Zuerst mußte jedoch die "Kohlrausch - Konzentration" in Vorversuchen bestimmt werden. Hierbei sind aber Fehler von ca. $\pm 20\%$ ohne Einfluß auf die Messung, da sich die exakten Konzentrationsverhältnisse an der Grenzschicht automatisch einstellen. Anschließend müssen die Dichteverhältnisse geprüft werden, damit eine Entscheidung für eine "fallende" oder "steigende" Grenzschicht getroffen werden kann.

Um nun die Grenzschicht während ihrer Wanderung verfolgen zu können, sind einige Arbeitsweisen entwickelt worden:

Bei farblosen Grenzschichten wird die Wanderung der Grenzschicht entweder mit Hilfe der unterschiedlichen Brechungsindices¹⁸⁾ oder durch radioaktive Markierung des zu untersuchenden Ions verfolgt. Der Grenzschichtdurchgang kann auch durch die plötzliche Änderung der elektrischen Leitfähigkeit mit Hilfe kleiner Probeelektroden bestimmt werden.

Die experimentell günstigste Methode ist das optische Verfahren, das angewendet werden kann, wenn eine der beiden Lösungen so intensiv gefärbt ist, daß auch bei niedrigen Konzentrationen die Grenzschicht mit einem auf einem Kathetometer montierten Fernrohr zu verfolgen ist.

3.2 Das Indikatorproblem

Eine Grundvoraussetzung für jeden Indikator, der bei der direkten Moving-Boundary - Methode seine Verwendung findet, ist die geringere Beweglichkeit seines entsprechenden Ions im Verhältnis zum gleichgeladenen "Meßion".

Dann sollte er ferner farbig sein, oder sich wenigstens radioaktiv markieren lassen.

Da zuerst das K^+ untersucht werden sollte, bot sich das aus anderen Lösungsmitteln bewährte Co^{2+} ¹⁹⁾ an. Aus Leitfähigkeitsmessungen war sofort ersichtlich, daß die Beweglichkeitsunterschiede voll ausreichen würden. Eingehende Messungen in verschiedenen Konzentrations- und Stromstärkebereichen führten jedoch nicht zu einer konstant wandernden Grenzschicht. Obwohl die Reversibilität von $Ag/AgCl$ -Elektroden in DMSO überprüft wurde, konnte mit ihnen nicht gemessen werden, denn bei Anwesenheit von Co^{2+} -Ionen im Anodenraum haben sich Komplexe gebildet. Auch das Ersetzen der $Ag/AgCl$ -Elektrode durch eine $Li/LiHg$ -Elektrode²⁰⁾ konnte die Komplexbildung nicht verhindern. Da als Indikatoren aber nur Schwermetallsalze zu verwenden waren, mußte der Versuch, Kationen zu messen, aufgegeben werden.

Als Anion mit geringer Beweglichkeit bot sich das Pikration²¹⁾ an. Seine enorme Farbintensität erlaubte Messungen bis zu einer Konzentration von $2 \cdot 10^{-3}n$, bei noch geringeren Konzentrationen war keine gute Grenzschichtlokalisierung mehr möglich. Da die Herstellung eines reinen K-Pikratsalzes sowie dessen Löslichkeit in DMSO keine Schwierigkeiten bereitete, stand seiner Verwendung als Indikator nichts mehr im Wege.

Obwohl die Dichteunterschiede von Meß- und Indikatorlösung sehr gering waren, mußte im Gegensatz zur $KClO_4$ -Messung bei der Untersuchung von KJ "fallend" gemessen werden.

3.3 Experimentelle Einzelheiten

3.3.1 Der Meßplatz zur Überführungsmessung

In die Bestimmungsgleichung der Überführungszahl (MB - Methode) gehen folgende physikalische Größen ein:

Die Konzentration c der zu untersuchenden Lösung, die Zeit t , der Querschnitt q und die Länge l der Meßstrecke, die in der Zeit t durchwandert wird, die Stromstärke I sowie die Faraday - Konstante F . Eine Temperaturkonstanz sollte wegen der Temperaturabhängigkeit der Überführungszahl während der Messung gewährleistet sein.

Folgende Apparaturen sind also zur Überführungszahlmessung notwendig:

- 1.) Die Elektrolysezelle mit KPG - Rohrstück, in dem die Grenzschichtwanderung stattfindet, sowie geeignete Elektroden.
- 2.) Das auf einem Kathetometer montierte Fernrohr zur Meßstreckenlängestimmung.
- 3.) Geräte zur Erzeugung und Messung eines exakten und konstanten Stromes.
- 4.) Ein Luftthermostat zur Gewährleistung der Temperaturkonstanz während der Messung.

3.3.1.1 Die Meßzelle und die Elektroden

Da sowohl nach der Methode der "steigenden" als auch der "fallenden" Grenzschicht gemessen werden sollte, empfahl sich die Konstruktion einer kombinierten Zelle. Sie besteht aus einem U-Rohr, dessen einer Schenkel aus KPG - Rohr gefertigt ist. Sowohl ober- wie auch unterhalb dieser Meßstrecke befinden sich genau fluchtende Teflonhähne, mit deren Hilfe die Grenzschichten durch Übersichten erzeugt werden. Die beiden Elektroden-

räume werden seitlich an den Enden des Rohres angebracht. Ihre Öffnungen bestehen aus 14,5 mm - Schliffhülsen, so daß die Schliffkerne der Elektroden diese Räume dicht abschließen. Der nah an der Meßstrecke liegende Raum hat ein erheblich größeres Volumen als der andere, eine Verarmung an der entsprechenden Ionensorte im Grenzschichtbereich soll dadurch vermieden werden.

Als Elektroden dienten 3 mm starke Silberdrähte (99,9% Fa. Degussa), die in ein Glasrohr eingeklebt sind, das durch die Schliffkappe nach außen führt. Frei bleiben nur etwa 2-3 cm Silberdraht, die eigentlichen Elektroden. Ein seitlich, oberhalb des Schliffes angesetzt, durch ein Teflonhahn verschließbares Glasrohr ermöglicht die Füllung des Elektrodenraumes bei dicht eingesetzten Elektroden.

Auf beide Elektroden wurde jeweils neu vor jeder Messung eine AgCl - Schicht mit möglichst niedriger Stromstärke (ca. 100 μ A) aus einer 1 n - HCl - Lösung elektrolysiert. Die Kathode erhielt zehnmal mehr, als nach dem Faraday - Gesetz notwendig wäre, um das Auftreten einer nicht reversiblen, blanken Metallelektrode während der Messung auszuschließen.

Wegen der Hygroskopizität des DMSO wurde der offene Schenkel der Apparatur mit einem P_4O_{10} - gefüllten Glasröhrchen verschlossen.

Frühere Arbeiten²²⁾ haben schon gezeigt, daß das Volumen, und damit auch der Querschnitt eines KPG - Rohres einen maximalen Fehler von $\pm 0,02\%$ hat. Die Reinigung der Zelle erfolgte durch Spülen mit Methanol und p.a. Aceton.

3.3.1.2 Die optische Lokalisierung der Grenzschicht

Dank der intensiven Gelbfärbung der K-Pikrat - Lösung ist es möglich, die Grenzschicht zwischen dieser und der zu messenden, farblosen KJ - bzw. $KClO_4$ - Lösung zu verfolgen. Dies erfolgt mit einem Meßmikroskop, das auf einem Kathetometer montiert ist (Fa. Fuess, Berlin, Typ C6457, Ablesegenauigkeit: $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ cm). Innerhalb einer 200 mm langen Strecke kann man

das Fadenkreuz des Okulars beliebig mit einer Reproduzierbarkeit von $\pm 0,005\%$ einstellen. Die Grenzschicht wird dabei kurzfristig von dem fokussierten Strahl einer Taschenlampe erhellt. Ein Streifen weißen Papiers, eng hinter das Meßrohr geheftet, erleichtert die Ablesung.

Wird nun während eines genauen Zeitintervalls die durchwanderte Strecke bestimmt, hat man einen Wert für die Wanderungsgeschwindigkeit der Grenzschicht.

Für die Zeitmessung wurde eine elektrische Uhr (Fa. Siemens) benutzt, deren Genauigkeit von $\pm 0,001\%$ nur von dem sehr kleinen Fehler der Stromfrequenz abhängt.

Durch das hörbare Springen des Sekundenzeigers konnte die Grenzschichtlokalisierung alle 30 min mit einem zu vernachlässigenden subjektiven Zeitfehler durchgeführt werden.

3.3.1.3 Der Meßstrom

Als Gleichstromquelle für die Überführungsmessung diente ein Stromkonstanthalter (Fa. Northhills Electronics, New York, Typ CS120, Regelbereich $\pm 2\text{ kV}$). Im Arbeitsbereich von $2 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4}\text{ A}$ traten maximale Schwankungen von $\pm 0,1\%$ auf. Der genaue Wert der Stromstärke wurde mit Hilfe eines Mikroamperemeters (Fa. Marek, Bremen, Typ DX1, Genauigkeit $\pm 0,05\%$) ermittelt.

Da die Spannung bei keiner Messung mehr als 270 V betrug, konnten Kriechströme ausgeschlossen werden.

In allen Konzentrationsbereichen wurde bei der gleichen Feldstärke gemessen, d.h. bei jeder Konzentrationsänderung wurde die neue Stromstärke bei einem Spannungsabfall von ca. 260 V ermittelt.

Fast alle Konzentrationen wurden bei verschiedenen Stromstärken durchgemessen. Hiermit wurde die Unabhängigkeit der Beweglichkeit von der Stromstärke überprüft.

3.3.1.4 Der Luftthermostat

Wegen der Temperaturabhängigkeit der Überföhrungszahlen mußte in einem Luftthermostaten bei einer definierten Temperatur (25,00°C) gearbeitet werden.

In der verwendeten Ausführung dieses Gerätes gewährleistete eine starke Metallplatte die stabile Unterlage für das Stativ der Meßzelle und ein Plexiglasfenster die Beobachtungsmöglichkeit der Grenzschrift von außen.

Ein maximaler Temperaturgradient von $3 \cdot 10^{-3} \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{cm}^{-1}$ konnte durch gute Abstimmung von Heizspirale, Kóhlschlange und mehreren Ventilatoren erreicht werden.

3.3.1.5 Korrekturfaktoren

Werden Überföhrungszahlen nach der MB-Methode ermittelt, müssen zwei Korrekturen angebracht werden.

Zuerst muß der Strom I_0 , resultierend aus dem Stromtransport des Lösungsmittels, in Abzug gebracht werden: Unter Berücksichtigung der direkten Proportionalität von Strom und spezifischer Leitfähigkeit gilt:

$$t'_{\text{korr}} = \frac{t}{\frac{\kappa_0}{1 - \frac{\kappa}{\kappa_G}}} \quad (72)$$

Jetzt ist nur noch die einseitig sich auswirkende Volumenänderung ΔV zu berücksichtigen, die durch Elektrodenprozesse in geschlossenen Elektrodenräumen auftritt.

Für den endgültigen Wert der Hittorf'schen Überföhrungszahl ergibt sich dann folgende Gleichung:

$$t_{\text{korr}} = \frac{t_{\text{beob}}}{1 - \frac{k_o}{k_G}} + c \Delta V \quad (73)$$

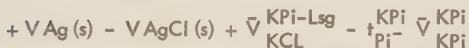
Zur Berechnung der Größen von ΔV in den untersuchten Systemen muß die Summe der Elektrodenreaktionen in den jeweils geschlossen gehaltenen Elektrodenräumen bestimmt werden.

Im System KJ/DMSO ergab sich folgende Bilanz:



Setzt man zur Abschätzung des Fehlers das partielle Molvolumen des KJ dem Kristallvolumen gleich, so ergibt sich für die höchste Konzentration ($10^{-5} \text{ Mol l}^{-1}$) ein relativer Fehler von $+1 \cdot 10^{-4}$, er kann vernachlässigt werden.

Im Kathodenraum des Systems $\text{KClO}_4/\text{DMSO}$ gilt:



(Pi steht für Pikrat)

Macht man auch hier obige Vernachlässigung, ergibt sich für die höchste Konzentration ein relativer Fehler von $-8 \cdot 10^{-4}$.

3.3.2 Die Leitfähigkeitsmessanordnung

Zur Bestimmung spezifischer Leitfähigkeiten von Elektrolytlösungen wurden folgende Apparaturen verwendet:

- 1.) Geeignete Meßzellen
- 2.) Eine selbstabgleichende Brücke
- 3.) Ein Thermostat

Verwendet wurden die von Jones und Bollinger²³⁾ vorgeschlagenen Meßzellen. Für alle Lösungen wurden abwechselnd Zelle 1 mit einer Zellkonstanten C_1 von ca. $2,69 \text{ cm}^{-1}$ und Zelle 2 mit C_2 von ca. $2,7 \text{ cm}^{-1}$ benutzt.

Die aus A.R. - Glas gefertigten Zellen haben Elektroden und Zuleitungen aus Platin, letztere sind im Schraubstift mit einer eingeklebten Klemmbuchse verlötet.

Zur Messung der Leitwerte wurde eine Wayne - Kerr - Brücke (Typ B331MKII, Meßfrequenz 1592 Hz) mit einer Genauigkeit von $\pm 0,01\%$ verwendet.

Um die erforderliche Temperaturkonstanz zu erreichen, wurde in einem mit Paraffinöl (Fa. Merck, Darmstadt, Paraffin dünnflüssig, Viskositätskonstante: 65 cp) gefüllten Thermostaten gearbeitet. Gemessen wurde die Temperatur mit einem geeichten Hg-Thermometer zu $(25,000 \pm 0,005) ^\circ\text{C}$.

3.3.3 Vorbereitung und Ausführung der Messungen

3.3.3.1 Die Ausgangssubstanzen und Lösungen

Ausgangssubstanzen für die Herstellung der Lösungen waren ultrareines KJ und KCl (Fa. Merck, Darmstadt), getrocknetes p.a. DMSO (Fa. Merck, max. $0,01\% \text{ H}_2\text{O}$), p.a. KClO_4 (Fa. Merck), tridestilliertes Leitfähigkeitswasser und selbst hergestelltes Kaliumpikrat.

Die käuflichen, hochreinen Substanzen wurden ohne weitere Reinigung verwendet.

Kaliumpikrat wurde aus einer methanolischen Lösung von p.a. KOH (Fa. Merck) und analysereiner Pikrinsäure (Fa. Merck) mit Wasser ausgefällt, dreimal aus Äthanol umkristallisiert und im Vakuum über P_4O_{10} getrocknet.

Das DMSO enthielt durch Disproportionierung entstandenes Dimethylsulfon und Dimethylsulfid. Nach einer einmaligen, fraktionierten Destillation im

Vakuum unter trockenem Stickstoff wurde jedoch schon ein Produkt erhalten, dessen spezifische Leitfähigkeit bei $1,5 - 2,5 \cdot 10^{-8} \text{ (cm}^{-1} \Omega^{-1})$ lag. Nach einigen Stunden stieg dieser Wert auf $(4 \pm 0,4) \cdot 10^{-8} \text{ (cm}^{-1} \Omega^{-1})$ an, um dann für längere Zeit konstant zu bleiben, so daß er für die Rechnungen verwendet werden konnte. Der Wassergehalt des DMSO wurde kryoskopisch²⁴⁾ zu weniger als 100 ppm bestimmt.

Die ca. 10 % Vorlauf konnten während der Destillation über einen Anschütz - Thiele - Vorstoß sofort entfernt werden. Die Hauptfraktion (ca. 70 % der Vorlage) wurden bei etwa 5mm Hg-Druck und 60°C übergetrieben. In der gesamten Apparatur wurden wegen der guten Löslichkeit von Fetten in DMSO nur Teflonhähne, sowie Teflonmanschetten zwischen Schliffkern und Schliffhülse benutzt.

Das zur Herstellung der KCl - Eichlösungen notwendige, tridestillierte Leitfähigkeitswasser wurde mit Luft gesättigt. Seine spezifische Leitfähigkeit wurde zu

$$\kappa_{\text{H}_2\text{O}}^{25^\circ\text{C}} = (1,39 \pm 0,03) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1} \Omega^{-1} \quad \text{ermittelt.}$$

Zur Bestimmung der Zellkonstanten der Leitfähigkeitszellen wurde eine 0,01D KCl-Lösung, wie sie von Jones und Prendergast²⁵⁾ vorgeschlagen wird, verwendet. Zur Herstellung dieser Lösung wurden auf einer Mikrowaage (Fa. Sartorius, Berlin-Göttingen, Belastbarkeit 1g, Genauigkeit $\pm 5 \cdot 10^{-6}\text{g}$) $(0,746558 \pm 5 \cdot 10^{-6})\text{g}$ KCl eingewogen und mit Leitfähigkeitswasser auf $(1000,000 \pm 0,003)\text{g}$ Lösung unter Benutzung einer ungedämpften Analysenwaage (Fa. Sartorius, Belastbarkeit 2000g, Genauigkeit $\pm 0,003\text{g}$) aufgefüllt. Der Konzentrationsfehler dieser 0,01D - Lösung betrug $\pm 0,001\%$. Die spezifische Leitfähigkeit des KCl unter diesen Bedingungen wurde ermittelt zu: $0,00141145 \text{ int. } \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ²⁶⁾.

Zur Herstellung der Lösungen wurden zwei Kolbengrößen benutzt: Die Eichungen ergaben für 250ml-Kolben eine Genauigkeit von $\pm 2 \cdot 10^{-4}$, für 100ml-Kolben $\pm 4 \cdot 10^{-4}$. Für die Herstellung von Lösungen niedriger Konzentration ($> 8 \cdot 10^{-4}\text{n}$) wurde jeweils ein Kolbenbüretteninhalt unter-

schiedlicher Stammlösungskonzentrationen verdünnt. Eine Nacheichung der Kolbenbürette ergab $(20,012 \pm 0,002)$ ml. Die jeweiligen Salze wurden auf der schon erwähnten Mikrowaage mit einer Genauigkeit von $< 0,02\%$ eingewogen und in frisch destilliertem DMSO gelöst. Nach mehrstündiger Temperierung bei $(25,00 \pm 0,02)^\circ\text{C}$ in einem Umlaufthermostaten (Fa. Colora, Typ: NBDS 820) erfolgte dann das exakte Auffüllen bis zur Kolbenmarkierung.

3.3.3.2 Die Durchführung der Leitfähigkeitsmessungen

Anfänglich wurden die Meßzellen einige Tage mit jeweils frisch destilliertem DMSO gespült, bis ein relativ konstanter Leitwert erhalten werden konnte. Es wurde dann die spezifische Leitfähigkeit des reinen Lösungsmittels bestimmt, die dann später als Korrekturfaktor bei der Messung von Elektrolytlösungen in Rechnung zu setzen war. Auf Grund der Disproportionierung des Lösungsmittels wurde es für jede Lösung frisch destilliert und der Reinheitsgrad durch Messung des κ_0 bestimmt. Gefrierpunktmessungen des destillierten DMSO ergaben einen Wassergehalt von ca. 50 ppm. Der Leitwert der Lösungen wurde durch Vermessen mehrerer Zellfüllungen bestimmt, da jeweils die Erreichung eines Adsorptionsgleichgewichtes abgewartet werden mußte.

Die Kenntnis des so gemessenen Leitwertes und der Zellkonstanten ermöglicht dann die Berechnung der spezifischen Leitfähigkeit der Lösung. Ermittelt wird die Zellkonstante nach der Gleichung:

$$C = \frac{\kappa_{\text{KCl}}}{L_{\text{KCl}} - L_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (73)$$

4 Zusammenstellung der Meßwerte und ihre rechnerische Auswertung

4.1 Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen

Leitwerte folgender Zellfüllungen wurden zur Ermittlung der Äquivalentleitfähigkeiten herangezogen:

- 1.) Leitfähigkeitswasser
- 2.) 10^{-2} D wässrige KCl-Lösung
- 3.) Trockenes, frisch destilliertes DMSO
- 4.) KJ in DMSO bei verschiedenen Konzentrationen
- 5.) KClO_4 in DMSO bei verschiedenen Konzentrationen

Die gemessenen Werte von 1.) und 2.) und ihre Fehler sowie die daraus berechneten Zellkonstanten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Über das verwendete DMSO ist schon ausführlich in Kap. (3.3.3.1) berichtet worden.

Die Meßwerte von 4.) und 5.), ihre Fehler und die mit Hilfe der Zellkonstanten berechneten Äquivalentleitfähigkeiten sind in den Tabellen 2 und 3 aufgeführt.

In den Abbildungen 1 und 2 sind jeweils Λ_{KJ} und Λ_{KClO_4} gegen $c^{1/2}$ aufgetragen.

Im System $\text{KClO}_4/\text{DMSO}$ stimmt die theoretische Steigung innerhalb der Fehlergrenze mit der empirisch ermittelten überein, im anderen System sind leichte Abweichungen zu beobachten, deren Gründe schon erklärt wurden.

Zur Bestimmung des Elektrolytcharakters wurden zunächst die $\tilde{\Lambda}_0$ -Werte nach der Methode von Shedlovsky (Gl. 47) berechnet (Tab. 2 und 3).

Die Auftragung $\tilde{\Lambda}_0$ gegen c gibt in beiden Systemen eine Gerade, d.h. KJ und KClO_4 sind in DMSO starke, also vollständig dissoziierte Elektrolyte.

Extrapolationen dieser Geraden auf $c = 0$ ergaben folgende Werte:

$$\Lambda_o^{KJ} = (38,10 \mp 0,05) \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ val}^{-1}$$

$$\Lambda_o^{KClO_4} = (39,16 \mp 0,03) \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ val}^{-1}$$

Der etwas größere Fehler im System KJ/DMSO ist offensichtlich bedingt durch eine Wechselwirkung des schwachen Reduktionsmittels J^- mit dem Lösungsmittel. Ein etwas zu schwaches Ansteigen der Äquivalentleitfähigkeit bei abnehmender Konzentration ist die Folge.

Die sehr genauen Werte des $KClO_4$ wurden noch nach Fuoss-Onsager berechnet (Gl. 52):

$$\Lambda_o^{KClO_4} = (39,15 \mp 0,03) \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ val}^{-1}$$

Sears, P. G., Lester, G. und Dawson, L.⁵⁾ erhielten trotz stark streuender Meßwerte folgende Äquivalentleitfähigkeiten:

$$\Lambda_o^{KJ} = 38,2 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ val}^{-1} \quad \text{und} \quad \Lambda_o^{KClO_4} = 39,16 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ val}^{-1}.$$

Für die vorangegangenen Rechnungen wurden folgende Konstanten benutzt:

$$\{ \alpha \} = 0,501 \quad \text{und} \quad \{ \beta \} = 17,59.$$

Sie wurden nach den Gl. (43) und (44) aus den der Literatur entnommenen stoffspezifischen Größen $\eta_{DMSO}^{25^\circ} = 0,0199 \text{ Poise}$ und $\epsilon_{DMSO}^{25^\circ} = 46,6$ berechnet.

An allgemeinen Naturkonstanten wurden benötigt:

$$N_l = (6,02295 \mp 0,00007) \cdot 10^{-23} \text{ mol}^{-1}$$

$$k = (1,3804 \mp 0,0002) \cdot 10^{-16} \text{ erg} \cdot (^{\circ}\text{K})^{-1}$$

$$e_o = (4,8030 \mp 0,0002) \cdot 10^{-10} \text{ e.s.E.}$$

4.2 Ergebnisse der Überführungszahlmessungen

Die zur Ermittlung der Überführungszahlen wichtigen Meßgrößen sowie ihre relativen Fehler sind in den Tabellen 4 und 5 aufgeführt.

Für die Stromstärke wurde ein zeitlicher Mittelwert angegeben.

Wie aus den Tabellen 2 und 3 hervorgeht, wurden die Äquivalentleitfähigkeiten auch bei den Konzentrationen, bei denen Überführungszahlen gemessen wurden, ermittelt, so daß Leitfähigkeitskorrekturen berechnet werden konnten.

Berechnungen der Werte mit Hilfe der Longworth-Funktion (Gl. 67) und der modifizierten Longworth-Funktion (Gl. 70) erlauben auf t_{J-}° bzw. $t_{ClO_4-}^{\circ}$ zu extrapolieren.

Wie aus den Abbildungen 3 und 4 ersichtlich ist, liegen alle Punkte auf Geraden. Die Extrapolationen der beiden jeweils verschieden ermittelten Geraden eines Systems ergeben jedoch den gleichen Wert.

In den Tabellen 6 und 7 sind alle Werte, die den Abbildungen 3 und 4 zugrunde liegen, aufgeführt.

Für die Anionenüberführungszahlen wurde erhalten:

$$t_{J-}^{\circ} = 0,6233 \quad , \quad t_{ClO_4-}^{\circ} = 0,6326 \quad \text{und damit}$$

$$t_{K+}^{\circ} = 0,3767 \quad , \quad t_{K+}^{\circ} = 0,3674$$

Auf Grund der Gl. (26) erhält man die entsprechenden Einzelionenleitfähigkeiten in DMSO bei 25°C zu:

$$\lambda_{J-}^{\circ} = 23,75 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ val}^{-1} \quad \text{und}$$

$$\lambda_{K+}^{\circ} = 14,35 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ val}^{-1} \quad \text{sowie}$$

$$\lambda_{ClO_4-}^{\circ} = 24,77 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ val}^{-1} \quad \text{und}$$

$$\lambda_{K+}^{\circ} = 14,39 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ val}^{-1}$$

In den Abbildungen 5 und 6 sind die λ_j -Werte gegen $c^{1/2}$ aufgetragen. Auch in diesem Fall stimmt die Steigung der so ermittelten Geraden mit der theoretisch geforderten gut überein.

Die Übereinstimmung der $\lambda_{K^+}^0$ -Werte innerhalb eines Fehlerbereiches von nur $\pm 1,5\%$ spricht für die Genauigkeit der durchgeführten Messungen und die Richtigkeit des Kohlrausch'schen Satzes.

Aus den erhaltenen Einzelionenleitfähigkeiten lassen sich die Beweglichkeiten bei unendlicher Verdünnung berechnen:

$$u_{J^-}^0 = 24,62 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

$$u_{ClO_4^-}^0 = 25,67 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1} \quad \text{und}$$

$$u_{K^+}^0 = 14,89 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

4.3 Berechnung der Solvatationszahlen

Nach der in Kap. 2.4 erläuterten Methode ermöglichen die berechneten Einzelionenleitfähigkeiten $\lambda_{J^-}^{\circ}$, $\lambda_{ClO_4^-}^{\circ}$ und $\lambda_{K^+}^{\circ}$ eine ungefähre Berechnung der Solvatationszahlen des J^- , K^+ und ClO_4^- in DMSO-Lösungen.

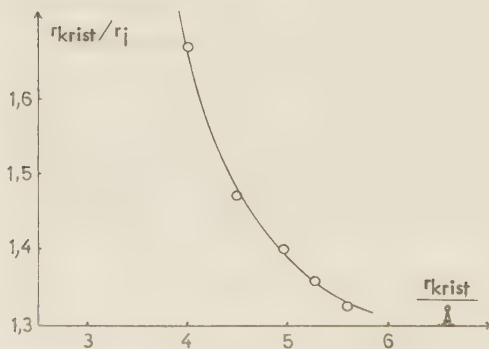
Mit den bekannten Werten für die Elementarladung e_0 und die Viskosität η° lassen sich nach Gl. (35) die Stokes'schen Radien der Teilchen ermitteln. (s. Tabelle unten)

Ion	$\frac{r_i}{\text{\AA}}$	$\frac{r_i^{\text{korr}}}{\text{\AA}}$	$\frac{r_{\text{krist}}}{\text{\AA}}$	$\frac{V_n}{\text{\AA}^3}$	n_i
J^-	2,51	3,86	2,16	119,7	0
ClO_4^-	2,39	3,90	2,44	113,3	0-1
K^+	4,12	4,33	1,33	199,5	2

r_i^{korr} wurde aus der Korrekturfunktion von Robinson und Stokes¹⁰⁾ entnommen, wobei vorausgesetzt wurde, daß diese Korrektur auch für das vorliegende Lösungsmittel gilt. Es wurden folgende Werte nach Gl.(35) berechnet:

Ion	Et_4N^+	Pr_4N^+	Bu_4N^+	Am_4N^+	Hex_4N^+
r_{krist}	4,00	4,52	4,97	5,29	5,61
λ_i°	17,06	13,41	11,59	10,61	9,59
r_i	2,41	3,07	3,55	3,88	4,21
r_{krist}/η	1,66	1,47	1,40	1,36	1,33

In der folgenden Abbildung ist die Abhängigkeit des Korrekturfaktors vom Kristallradius aufgezeigt:



Dieser Darstellung sind auch die Korrekturfaktoren für die Anionen mangels ausreichenden Datenmaterials entnommen worden.

4.4 Fehlerkritik

4.4.1 Fehler der Leitfähigkeitsmessungen

Die Genauigkeit einer Leitfähigkeitsmessung hängt grundsätzlich von den Fehlern zweier Größen ab, von demjenigen der Konzentration der untersuchten Lösung und dem der Meßbrücke.

Zuerst wurde nach $C = \frac{\kappa_{\text{KCl}}}{L_{\text{Lsg}} - L_{\text{H}_2\text{O}}}$ die Zellkonstante bestimmt. Da der vorgegebene κ_{KCl} - Wert extrem genau ist, ist die Leitwertdifferenz ausschlaggebend für die Größe des Fehlers:

$$\frac{\Delta C}{C} = \mp \sqrt{\left(\frac{\Delta \kappa_{\text{KCl}}}{\kappa_{\text{KCl}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta L_{\text{KCl}}}{L_{\text{KCl}}}\right)^2}$$

Der relative Fehler der Zellkonstanten ergibt sich im vorliegenden Fall zu $\mp 0,02\%$.

Nach dem Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetz erhält man dann für die nach Gl. (8) ermittelte Äquivalentleitfähigkeit:

$$\frac{\Delta \Lambda}{\Lambda} = \mp \sqrt{\left(\frac{\Delta \kappa}{\kappa}\right)^2 + \left(\frac{\Delta c}{c}\right)^2} = \mp \sqrt{\left(\frac{\Delta C}{C}\right)^2 + \left(\frac{\Delta L}{L}\right)^2 + \left(\frac{\Delta c}{c}\right)^2}$$

Dabei ist der Fehler der Konzentration gegeben durch:

$$\text{a) } \frac{\Delta c}{c} = \mp \sqrt{\left(\frac{\Delta m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2} \quad \text{oder bei Lösungen, die durch Verdünnen einer Stammlösung hergestellt wurden:}$$

$$\text{b) } \frac{\Delta c}{c} = \mp \sqrt{\left(\frac{\Delta c_0}{c_0}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_1}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_2}{V_2}\right)^2}$$

Im Fall a) betrug der relative Fehler $\pm 0,02\%$, bei b) $\pm 0,03\%$.

Die Fehler sind vollständig in den entsprechenden Tabellen enthalten.

4.4.2 Fehler der Überführungszahlen

Der Fehler dieser komplexen Größe hängt ab von den Genauigkeiten des Meßstromes, des Meßvolumens, der Konzentration und der Zeitmessung.

Das Volumen ist bei einer etwa 10 cm langen Wanderungstrecke auf $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ genau²⁷⁾. Der Fehler der elektrischen Zeitmessung ist erheblich kleiner, so daß er vernachlässigt werden kann.

Die Stromstärkeschwankungen wurden durch häufiges Kontrollieren an einem Strommeßgerät (Genauigkeit $\pm 5 \cdot 10^{-4}$) gemittelt.

Der relative Fehler der Überführungszahl ergibt sich dann zu:

$$\frac{\Delta T}{T} = \pm \sqrt{\left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2 + \left(\frac{\Delta c}{c}\right)^2 + \left(\frac{\Delta I}{I}\right)^2}$$

Er liegt im Durchschnitt unter $1 \cdot 10^{-3}$ und ist in den entsprechenden Tabellen angegeben.

4.5 Kritische Wertung der Ergebnisse

Da im Lösungsmittel DMSO zum ersten Mal direkt ermittelte Einzelionen-leitfähigkeiten vorliegen, können jetzt einige konkrete elektrochemische Aussagen gemacht sowie indirekt berechnete Werte korrigiert werden.

Die oft angewendete Walden'sche Regel sollte in diesem Lösungsmittel nicht benutzt werden. Einerseits ist eine Vielzahl von Ionen nicht klein genug gegenüber den Lösungsmittelmolekülen (keine Gültigkeit des Stokes'schen Gesetzes), andererseits ist DMSO bei 25°C, aus starren Dipolmolekülen aufgebaut, stark strukturiert, so daß das die Ionen umgebende Solvens nicht wie voraussetzungsgemäß als Kontinuum angesehen werden kann.

Der sterische Aufbau der DMSO- Moleküle hat jedoch noch weitere Konsequenzen:

Die formale negative Ladung befindet sich am exponierten Sauerstoffatom, was eine gute Kationensolvatisierung zur Folge hat. Das formal positive Schwefelatom jedoch wird durch die beiden Methylgruppen abgeschirmt.

Daher werden Anionen wenig oder gar nicht solvatisiert. Mit Hilfe von zuverlässigen Leitfähigkeitsdaten anderer Autoren^{4,5,28)} wurden einige exemplarische Einzelionenleitfähigkeiten berechnet:

Kation	λ_+°	Anion	λ_-°
Li ⁺	11,20	Cl ⁻	24,10
Na ⁺	13,80	Br ⁻	24,00
K ⁺	14,37	I ⁻	23,75
Cs ⁺	16,15	ClO ₄ ⁻	24,77
Me ₄ N ⁺	18,65	NO ₃ ⁻	27,06
Et ₄ N ⁺	17,11	SCN ⁻	29,16
Pr ₄ N ⁺	13,45	Pi ⁻	17,31
Bu ₄ N ⁺	11,64		

(Pi = Pikrat)

Vergleicht man jetzt die Werte der Halogenide untereinander, so sieht man, daß mit wachsendem Kristallradius der Ionen die Beweglichkeiten schwach abnehmen. Diese Tatsache läßt sich nur durch eine kaum vorhandene Solvatisierung erklären. Umgekehrt ist der Solvenseinfluß auf den Stokes'schen Radius bei den Kationen, speziell bei den Alkalikationen, nicht zu übersehen. Die sehr gute Solvatisierung nimmt hier mit wachsendem Kristallradius ab, die Beweglichkeit nimmt also zu. Diese Tatsache dürfte auch nicht zuletzt der Grund für die gute Löslichkeit vieler anorganischer Verbindungen und ihre vollständige Dissoziation in DMSO sein.

Vergleicht man jetzt die vorher aufgeführten λ° -Werte mit den von P.G. Sears, G.R. Lester und L. Dawson einerseits, sowie D.E. Arrington und E. Griswold andererseits ermittelten, so stellt man nur in wenigen Fällen Abweichungen von mehr als $\pm 1\%$ fest. Beide Autoren haben die Beweglichkeiten nach dem sog. "Splitting-Verfahren" von Fowler und Kraus⁶⁾ aus Leitfähigkeitsdaten großioniger Moleküle berechnet. Im DMSO mit seiner recht hohen DK von 46,6 bei 25°C ist dieses Verfahren, wie die Ergebnisse zeigen, im Gegensatz zu vielen anderen Lösungsmitteln, anwendbar. M. Della Monica et al.³⁾ hingegen haben versucht, Leitfähigkeitsdaten und nach der Hittorf-Methode ermittelte Überführungszahlen im System $\text{AgClO}_4/\text{DMSO}$ zu $\lambda^\circ_{\text{ClO}_4^-}$ -Werten zu kombinieren. Die Ungenauigkeit dieser klassischen Überführungszahlbestimmung, die ja von analytischen Konzentrationsbestimmungen abhängig ist, schlägt sich in Fehlern von mehreren Prozenten in den Einzelionenleitfähigkeiten nieder.

Abschließend soll noch der sehr große Konzentrationsbereich diskutiert werden, in dem offensichtlich noch keine Ionenassoziation vorhanden ist. Er erstreckt sich bei beiden Systemen bis zu einer Konzentration von 10^{-2}n . Der Wert von 0,17 für das Produkt ka ($a \approx 3,9 \text{ \AA}$) bei dieser Konzentration läßt diese Tatsache verständlicher erscheinen. Es konnte ferner gezeigt werden, daß die Additivität der Einzelionenleitfähigkeiten nicht nur bei unendlicher Verdünnung gegeben ist. Wie aus der entsprechenden Abbildung zu entnehmen ist, sind die in beiden Systemen ermittelten

$\lambda_{K^+}^0$ - Werte im gesamten Konzentrationsbereich praktisch identisch. Offen-sichtlich sind die sehr geringen elektrochemischen Unterschiede der beiden untersuchten Anionen ($\lambda_{J^-}^0 = 23,75 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ val}^{-1}$, $\lambda_{\text{ClO}_4^-}^0 = 24,77 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ val}^{-1}$) für dieses Verhalten verantwortlich.

Die vorliegenden, sehr genauen Meßdaten gestatten einige weitere Aussagen. Zuerst soll die Bedeutung des Ionenparameters a für diese Systeme untersucht werden, da die Fuoss-Onsager-Gleichung über einen negativen J -Term ein schwach negatives a liefert, das natürlich keine physikalische Relevanz ha-ben kann.

Kay et al.²⁹⁾ berechnen zuerst die Konzentrationsabhängigkeit von Δ_β , dem elektrophoretischen Anteil der Äquivalentleitfähigkeit, mit Hilfe der Meßdaten aus der Gleichung (siehe mod. Longworth-Funktion):

$$\Delta_{\beta_1} = \frac{(t_0^- - t^-) \Delta_0}{0,5 - t^-} \quad (a)$$

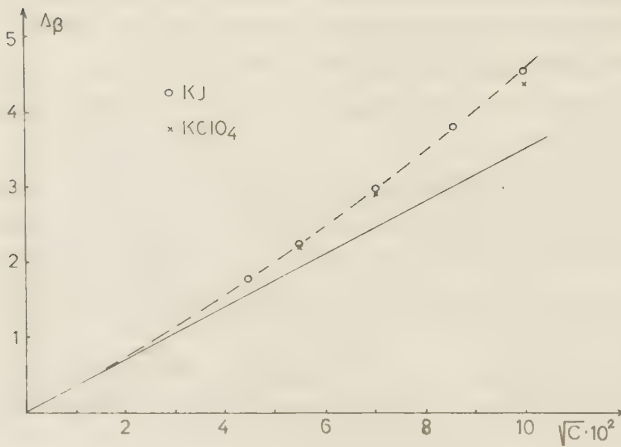
Sie berechnen Δ_β dann nach:

$$\Delta_{\beta_2} = 2\beta c^{1/2} \quad (b)$$

Diese Gleichung ist bekanntlich im nicht verfeinerten DHO-Grenzgesetz enthalten.

$$\text{Aus der Gleichung} \quad \Delta_{\beta_3} = \frac{2\beta c^{1/2}}{1 + ka} \quad (c)$$

lassen sich jetzt unter Berücksichtigung der aus empirischen Daten ermittel-ten Δ_{β_1} -Werte a -Werte berechnen, die in einem System konstant sein sol-len. Dies ist bei KJ/DMSO mit $-5,5 \text{ \AA}$ und bei $\text{KClO}_4/\text{DMSO}$ mit $-4,8 \text{ \AA}$ der Fall. Die folgende Abb. zeigt die positiven Abweichungen der Δ_{β_1} -Werte dieser Systeme von der $2\beta c^{1/2}$ -Geraden.

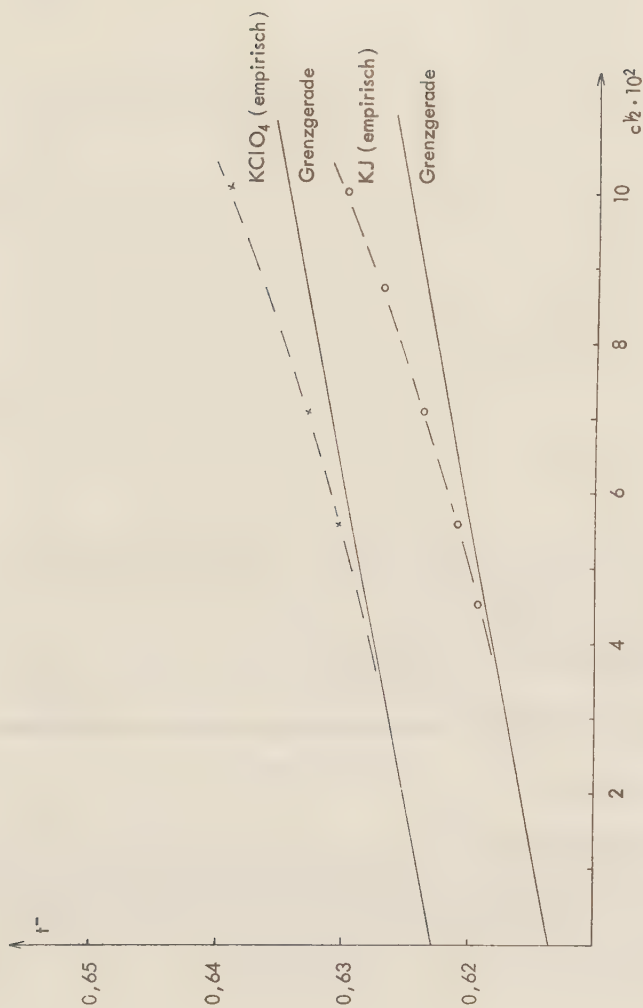


Folgt man jetzt nicht Kay et al.²⁹⁾ in ihren Schlußfolgerungen (Sie glauben den physikalischen Inhalt des Ionenparameters auf Grund ihrer realistischen, positiven Werte von a bestätigen zu können), betrachtet man a also nur noch als Rechengröße, so ergibt die Funktion

$$t_0^- = t^- + \frac{(0,5 - t^-)}{\Delta_0} \quad (d)$$

natürlich immer einen konstanten Wert von t_0^- . Diese, wie auch noch folgende Werte sind alle in Tab. 8 aufgeführt.

Wird obige Funktion nach t^- aufgelöst und berechnet man dann die Grenzgerade, so sieht man in der folgenden Abb. deutlich die Abhängigkeit der Überführungszahl von der Rechengröße a .



Berechnet man jetzt noch $\Delta\beta_4$ -Werte nach der Gleichung

$$\Delta\beta_4 = \frac{(t_0^- + Bc - t^-) \Delta_0}{0,5 - t^-} \quad (e)$$

so findet man völlige Übereinstimmung der $\Delta\beta_4$ - und $\Delta\beta_2$ -Werte. Der empirische B-Term der mod. Longworth-Funktion entfällt also, wenn mit dem korrekten a-Wert gerechnet wird.

In der Literatur sind viele Beispiele zu finden, die auch die physikalische Deutbarkeit von a zweifelhaft erscheinen lassen. So fanden Kortüm et al.³⁰⁾ in H_2O -HCN-Gemischen eine Abhängigkeit der a-Werte von der Lösungsmittelzusammensetzung, also bei DK-Werten von über 88, die "Kontaktionenpaare" oder Ionenassoziation praktisch ausschließen. Auch im vorliegenden Fall kann eine Ionenassoziation im Bjerrum'schen Sinn ausgeschlossen werden, da der kritische Abstand q mit steigendem ϵ rasch kleiner wird, so daß die Wahrscheinlichkeit für die Entstehung assoziierter Ionenpaare entsprechend abnimmt. Die Vorstellung einer Ionenwolke mit genau definiertem, minimalen Ionenabstand ist also nicht mehr angebracht.

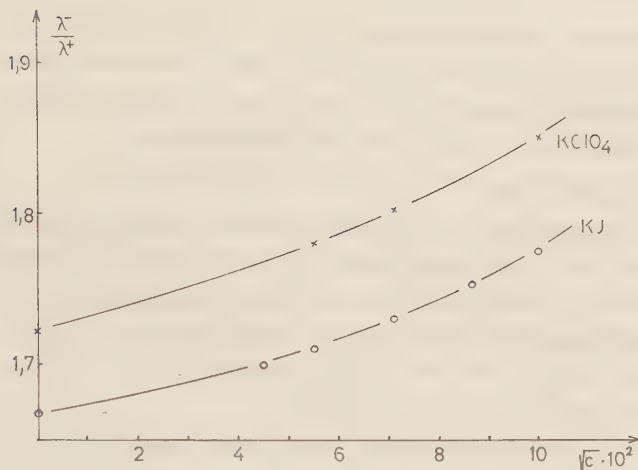
Kay et al.²⁹⁾ finden ferner für Tetraäthylammoniumperchlorat in Acetonitril eine symmetrische Aufspaltung von $\Delta\beta$ in $\lambda\bar{\beta}$ und $\lambda\beta^+$. Sie berechnen ein-

mal die Quotienten $\frac{\lambda^-}{\lambda^+}$ und tragen sie gegen $c^{1/2}$ auf. Danach werden die

Quotienten $\frac{(\lambda_0^- - \lambda\bar{\beta})}{(\lambda_0^+ - \lambda\beta^+)}$ berechnet und im gleichen Diagramm aufgetragen.

Beide Kurven sind identisch, also ist $\lambda\bar{\beta} = \lambda\beta^+ = 0,5\Delta\beta$

Die folgende Abb. zeigt, daß in den beiden DMSO-Systemen völlig analoge Verhältnisse herrschen, obwohl große Unterschiede in den Beweglichkeiten von Kation und Anion vorliegen. Die einfache Deutung des elektrophoretischen Effektes als "Reibung" ist also ergänzungsbedürftig. $\Delta\beta$ ist offensichtlich eine komplexe Größe aus Nah- und Fernwirkungskräften.



Es soll jetzt noch versucht werden, Parallelen zwischen den in dieser Arbeit untersuchten Systemen und Ergebnissen aus Messungen in zwei anderen, dipolaren und aprotischen Lösungsmitteln (Acetonitril und DMF) zu finden.

Dies soll am Beispiel LiCl hinsichtlich seiner Äquivalentleitfähigkeiten und Beweglichkeiten in den drei Lösungsmitteln geschehen.

3 physikalische Eigenschaften jedes Lösungsmittels üben direkt oder indirekt einen Einfluß auf die Ionenbeweglichkeiten aus:

1.) Die Viskosität

Sie steigt von 0,345 cp beim Acetonitril über 0,76 cp beim DMF auf 1,96 cp beim DMSO an. Dementsprechend werden die Λ_0 - Werte von $192,9 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{val}^{-1}$ in Acetonitril, $80,1 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{val}^{-1}$ in DMF und $35,3 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{val}^{-1}$ in DMSO geringer.

2.) Die relative Dielektrizitätskonstante

Die Werte von 36,7 für Acetonitril und DMF sowie 46,6 für DMSO liegen in vergleichbaren Größenordnungen, es können also nur Aussagen unter Berücksichtigung der noch verbleibenden Größe gemacht werden.

3.) Der sterische Aufbau

Hier liegen für DMF und DMSO ähnliche Verhältnisse vor: Die formal negative Ladung liegt am exponierten Sauerstoff, Kationen werden gut solvatisiert, die formal positive Ladung ist bei beiden Lösungsmitteln so abgeschirmt, daß nur eine sehr mangelhafte Solvatisierung der Anionen möglich ist. Für den Quotienten $\lambda_{\text{O}^-}^- / \lambda_{\text{O}^+}^+$ in DMF ergibt sich für dieses Salz³¹⁾: 2,39. In DMSO liegt dieser Wert bei 2,15.

Im Acetonitril ist zwar der exponierte Stickstoff formal negativ und erklärt so eine recht gute Kationensolvatisierung, der formal positive Kohlenstoff der Nitril-Gruppe ist aber verhältnismäßig leicht zugänglich, so daß auch Anionen in stärkerem Maße solvatisiert werden können. Der Wert für den entsprechenden Quotienten in diesem Lösungsmittel liegt also bei nur 1,45.

Detailliertere Aussagen können leider noch nicht gemacht werden, da im Lösungsmittel DMF Überföhrungszahlen nach der Hittorf-Methode ermittelt wurden, und somit eine Genauigkeit von höchstens $\pm 1\%$ haben.

Im Acetonitril wurden am Mellon-Institute im Abstand von nur drei Jahren Äquivalentleitfähigkeiten ermittelt^{29,32)}, die teilweise um mehr als 9% differieren. Eine Klärung dieser Diskrepanzen wäre aber nur durch weitere Messungen möglich.

5 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Bestimmung der Einzelionenleitfähigkeit des J^- , ClO_4^- und K^+ sowie ihrer Solvatationszahlen aus kombinierten Leitfähigkeits- und Überführungszahlmessungen in wasserfreiem DMSO bei 25°C.

Überführungszahlen wurden nach der Methode der wandernden Grenzschichten mit Kaliumpikrat als Indikator bestimmt.

Im Konzentrationsbereich $5 \cdot 10^{-5} \text{ val l}^{-1} < c < 10^{-2} \text{ val l}^{-1}$ wurden die Äquivalentleitfähigkeiten aus den spezifischen Widerständen der Lösungen mittels einer Wechselstrombrücke ermittelt.

Die Datenauswertung sowohl nach dem Verfahren von Shedlovsky als auch dem von Fuoss-Onsager bestätigte den starken Elektrolytcharakter von KJ und $KClO_4$ in DMSO.

Die Extrapolation der Fuoss-Onsager-Funktion ergab bei unendlicher Verdünnung für die Äquivalentleitfähigkeiten:

$$\Delta_{KJ} = (38,10 \pm 0,05) \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ val}^{-1}$$

$$\Delta_{KClO_4} = (39,15 \pm 0,03) \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ val}^{-1}$$

Mit Hilfe der Longworth- und modifizierten Longworth-Funktion konnten die Überführungsmeßdaten auf unendliche Verdünnung extrapoliert werden:

$$t_{J^-}^0 = 0,6233 \pm 0,0005$$

$$t_{ClO_4^-}^0 = 0,6326 \pm 0,0005$$

Die Überführungszahl des K^+ ergibt sich dann im System KJ/DMSO zu:

$$t_{K^+}^0 = 0,3767 \pm 0,0003$$

und im System $KClO_4$ /DMSO zu:

$$t_{K^+}^0 = 0,3674 \pm 0,0003$$

Mit diesen Daten und den auf $c=0$ extrapolierten Äquivalentleitfähigkeiten wurden die Leitfähigkeiten des J^- , ClO_4^- und K^+ berechnet:

$$\lambda_{J^-}^0 = (23,75 \pm 0,03) \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ val}^{-1}$$

$$\lambda_{ClO_4^-}^0 = (24,77 \pm 0,03) \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ val}^{-1} \quad \text{und}$$

$$\lambda_{K^+}^0 = (14,37 \pm 0,02) \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ val}^{-1}$$

Daraus wurden dann die Beweglichkeiten bestimmt:

$$u_{J^-}^0 = 24,62 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

$$u_{ClO_4^-}^0 = 25,67 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

$$u_{K^+}^0 = 14,89 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

Diese Werte dienten auch zur Ermittlung der Solvatationszahlen der untersuchten Ionen. Nach Anbringung der Korrektur von Robinson und Stokes ergaben sich:

$$n_{J^-} = 0$$

$$n_{ClO_4^-} = 0,1$$

$$n_{K^+} = 2$$

Tabelle 1

Zelle	Füllung	$\bar{L}/\mu S$	$\frac{\Delta \bar{L}}{\bar{L}}$ rep/%	$\frac{\Delta \bar{L}}{\bar{L}}$ acc/%
1	H ₂ O	0,0467	3	0,01
1	10 ⁻² D KCl	524,20	0,02	0,01
2	H ₂ O	0,0468	2	0,01
2	10 ⁻² D KCl	515,69	0,02	0,02

Aus diesen Werten ergeben sich nach Gl. (73) folgende Zellkonstanten:

$$C_1 = (2,6897 \pm 0,0003) \text{ cm}^{-1} \quad \text{und}$$

$$C_2 = (2,7341 \pm 0,0003) \text{ cm}^{-1}$$

Tabelle 2 (KJ/DMSO)

Lösung	Zelle	$\frac{c \cdot 10^{-5}}{\text{val} \cdot \text{l}^{-1}}$	$\frac{\Delta c}{c \%}$	$\frac{\bar{L}}{\mu\text{S}}$	$\frac{\Delta \bar{L}}{(\frac{\bar{L}}{L \%}) \text{ rep}}$	$\frac{\Delta \bar{L}}{(\frac{\bar{L}}{L \%}) \text{ acc}}$
1	1	5,002	0,03	0,7145	0,02	0,03
2	1	8,003	0,03	1,1315	0,02	0,03
3	1	12,000	0,03	1,6851	0,02	0,03
4	1	18,000	0,03	2,5142	0,01	0,03
5	2	26,000	0,03	3,555	0,01	0,03
6	2	36,000	0,03	4,902	0,01	0,03
7	1	48,00	0,03	6,618	0,02	0,02
8	1	62,50	0,02	8,580	0,01	0,02
9	2	78,00	0,02	10,499	0,03	0,02
10	2	100,00	0,02	13,398	0,02	0,02
11	1	200,00	0,02	26,815	0,02	0,02
12	2	300,00	0,02	39,111	0,01	0,02
13	1	500,00	0,02	64,971	0,01	0,02
14	2	750,0	0,02	94,02	0,02	0,02
15	2	1000,0	0,02	123,51	0,01	0,02

Tabelle 2 (Fortsetzung)

$\frac{\sqrt{c} \cdot 10^2}{\text{val}^{1/2} \cdot l^{-1/2}}$	$\frac{\kappa_{\text{KJ}} \cdot 10^7}{\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}}$	$\frac{\Delta \kappa_{\text{KJ}}}{\kappa_{\text{KJ}} \%}$	$\frac{\Delta_{\text{KJ}}}{\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{val}^{-1}}$	$\frac{\Delta \Delta}{\Delta \%}$	$\tilde{\lambda}_o$
0,7073	18,818	0,2	37,62	0,2	38,00
0,8946	30,03	0,13	37,53	0,1	38,01
1,095	44,92	0,09	37,44	0,1	38,02
1,342	67,22	0,06	37,35	0,07	38,08
1,612	96,80	0,05	37,23	0,06	38,11
1,897	133,63	0,04	37,12	0,05	38,14
2,191	177,60	0,03	37,00	0,04	38,19
2,500	230,4	0,03	36,86	0,04	38,22
2,793	286,6	0,03	36,75	0,03	38,27
3,162	365,9	0,03	36,59	0,03	38,31
4,472	720,8	0,03	36,04	0,03	
5,476	1069	0,03	35,63	0,03	
7,071	1747	0,03	34,94	0,03	
8,669	2570	0,03	34,27	0,03	
10,00	3376	0,03	33,76	0,03	

Tabelle 3 ($\text{KClO}_4/\text{DMSO}$)

Lösung	Zelle	$\frac{c \cdot 10^{-4}}{\text{val} \cdot \text{l}^{-1}}$	$\frac{\Delta c}{c \%}$	$\frac{\bar{L}}{\mu\text{S}}$	$\frac{\Delta \bar{L}}{(\bar{L} \%)}_{\text{rep}}$	$\frac{\Delta \bar{L}}{(\bar{L} \%)}_{\text{acc}}$
1	1	1,0000	0,03	1,4508	0,03	0,03
2	1	2,000	0,03	2,8702	0,02	0,03
3	1	3,500	0,03	4,983	0,03	0,03
4	1	5,000	0,03	7,077	0,03	0,03
5	1	6,500	0,03	9,157	0,03	0,03
6	2	8,000	0,02	11,046	0,02	0,02
7	2	10,000	0,02	13,739	0,02	0,02
8	2	30,00	0,02	40,01	0,01	0,02
9	2	50,00	0,02	65,323	0,02	0,02
10	2	100,00	0,02	125,91	0,01	0,02

Tabelle 3 (Fortsetzung)

$\frac{\sqrt{c} \cdot 10^2}{\text{val}^{1/2} \cdot \text{l}^{-1/2}}$	$\frac{\kappa_{\text{KClO}_4} \cdot 10^7}{\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}}$	$\frac{\Delta \kappa_{\text{KClO}_4}}{\kappa_{\text{KClO}_4} \%}$	$\frac{\Delta \text{KClO}_4}{\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{val}^{-1}}$	$\frac{\Delta \Delta}{\Delta \%}$	$\tilde{\Delta}_0$
1,000	38,62	0,1	38,62	0,1	39,168
1,414	76,80	0,06	38,40	0,07	39,175
1,871	133,63	0,04	38,18	0,05	39,206
2,236	190,0	0,03	37,99	0,04	39,216
2,550	245,9	0,03	37,83	0,04	39,228
2,828	301,6	0,03	37,70	0,03	39,251
3,162	375,2	0,02	37,52	0,03	39,254
5,476	1093,5	0,02	36,45	0,03	
7,071	1785,6	0,02	35,71	0,03	
10,00	3442	0,02	34,43	0,03	

Табелле 4 (KJ/DMSO)

$\frac{c \cdot 10^3}{\text{vdl} \cdot \text{l}^{-1}}$	$\frac{\Delta c}{c\%}$	$\frac{T}{\mu\text{A}}$	$\frac{\Delta T}{T\%}$	$\frac{t}{s}$	$\frac{\Delta t}{t\%}$	$\frac{l}{\text{cm}}$	$\frac{\Delta l}{l\%}$	t_{beob}	$\bar{t}_{\text{beob}}$	$\frac{(\frac{t}{t})_{\text{rep}}}{\%}$	t_{kor}	$\frac{\Delta t_{\text{kor}}}{t_{\text{kor}}\%}$
2,000	0,04	19,95	0,07	16200	0,01	14,954	0,007	0,6299		0,1	0,6293	0,1
2,000	0,04	18,96	0,07	16200	0,01	14,198	0,007	0,6285	0,6290			
2,000	0,04	19,98	0,07	16200	0,01	14,960	0,007	0,6286				
3,000	0,04	28,52	0,05	14400	0,01	14,247	0,007	0,6309	0,6307	0,05	0,6310	0,08
3,000	0,04	28,51	0,05	16200	0,01	12,650	0,007	0,6304				
5,000	0,04	44,97	0,05	16200	0,01	13,540	0,007	0,6338				
5,000	0,04	45,01	0,05	16200	0,01	13,545	0,007	0,6334	0,6336	0,06	0,6337	0,08
5,000	0,04	45,00	0,05	9000	0,01	7,530	0,01	0,6340				
5,000	0,04	43,00	0,05	7200	0,02	5,750	0,01	0,6333				
7,500	0,04	69,96	0,05	16200	0,01	14,101	0,007	0,6364				
7,500	0,04	66,49	0,05	16200	0,01	13,412	0,007	0,6369	0,6369	0,08	0,6370	0,08
7,500	0,04	70,00	0,05	10800	0,01	9,420	0,009	0,6373				
10,00	0,04	89,60	0,05	16200	0,01	13,670	0,007	0,6397				
10,00	0,04	90,06	0,05	16200	0,01	13,683	0,007	0,6396	0,6397	0,03	0,6398	0,08
10,00	0,04	85,42	0,05	16200	0,01	12,983	0,007	0,6399				

Tabelle 5 ($\text{KClO}_4/\text{DMSO}$)

$c \cdot 10^3$ $\frac{\text{val} \cdot l}{\text{val} \cdot l}$	$\frac{\Delta c}{c \%}$	$\frac{\bar{I}}{\mu\text{A}}$	$\frac{\Delta \bar{I}}{\bar{I} \%}$	$\frac{t}{s}$	$\frac{\Delta t}{t \%}$	$\frac{l}{\text{cm}}$	$\frac{\Delta l}{l \%}$	t_{beob}	$\bar{t}_{\text{beob}}$	$\left(\frac{t}{t}\right)_{\text{rep}}$ %	t_{korr}	$\frac{\Delta t_{\text{korr}}}{t_{\text{korr}}}$ %
3,000	0,04	25,18	0,05	12600	0,01	9,921	0,009	0,6402			0,6405	0,08
5,000	0,04	43,02	0,05	14400	0,01	11,149	0,007	0,6430				
5,000	0,04	41,00	0,05	16200	0,01	12,526	0,007	0,6431	0,6431	0,02	0,6432	0,08
10,00	0,04	92,99	0,05	12600	0,01	11,682	0,007	0,6490				
10,00	0,04	96,50	0,05	10800	0,01	9,928	0,007	0,6492	0,6491	0,02	0,6492	0,08

Tabelle 6

$\frac{c \cdot 10^3}{\text{val} \cdot \text{l}^{-1}}$	$\bar{t}_{\text{korrr}}$	$\frac{\Delta_{\text{KJ}}}{\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{val}^{-1}}$	$\frac{\lambda_{\text{J}^-}}{\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{val}^{-1}}$	$\frac{\lambda_{\text{K}^+}}{\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{val}^{-1}}$	t_{L}	t_{M}
2,000	0,6293	36,04	22,68	13,36	0,6239	0,6240
3,000	0,6310	35,63	22,48	13,15	0,6242	0,6244
5,000	0,6337	34,94	22,14	12,80	0,6247	0,6250
7,500	0,6370	34,27	21,83	12,44	0,6256	0,6261
10,00	0,6398	33,76	21,60	12,16	0,6262	0,6269

$\kappa_{\text{O}} = (4,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ val}^{-1}$. Die relativen Fehler der Ionenleitfähigkeiten betragen $\pm 0,1\%$ bei den beiden höchsten Konzentrationen, die restlichen haben einen Fehler von $\pm 0,09\%$.

Tabelle 7

$\frac{c \cdot 10^3}{\text{val} \cdot \text{l}^{-1}}$	$\bar{t}_{\text{korrr}}$	$\frac{\Delta_{\text{KClO}_4}}{\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{val}^{-1}}$	$\frac{\lambda_{\text{ClO}_4^-}}{\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{val}^{-1}}$	$\frac{\lambda_{\text{K}^+}}{\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{val}^{-1}}$	t_{L}	t_{M}
3,000	0,6405	36,45	23,35	13,10	0,6334	0,6336
5,000	0,6432	35,71	22,97	12,74	0,6338	0,6341
10,00	0,6492	34,43	22,35	12,08	0,6351	0,6361

Die relativen Fehler der Ionenleitfähigkeiten betragen $\pm 0,05\%$.

Tabelle 8

(KJ/DMSO)

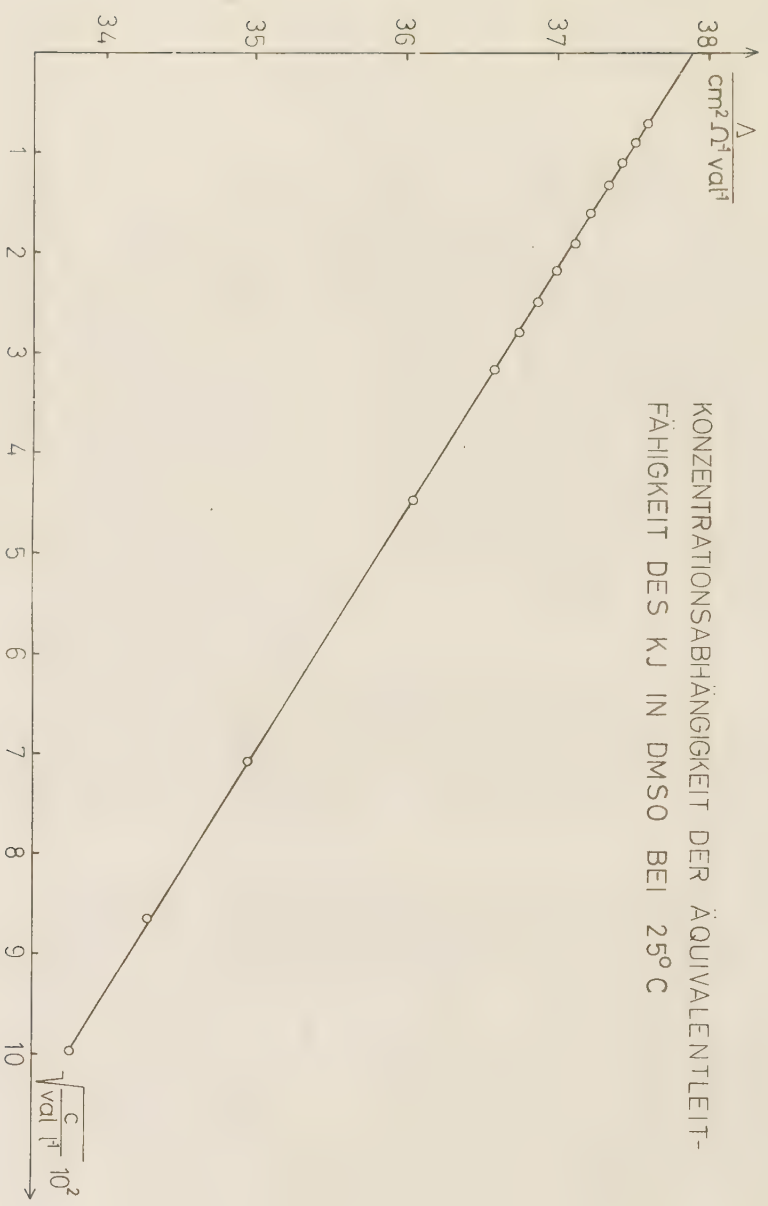
$c \cdot 10^3$	$\Delta\beta_1$	$\Delta\beta_3$	t_o^-	$\Delta\beta_4$	$\Delta\beta_2$	$\frac{t^-}{t^+}$	$\frac{(\lambda_o^- - \lambda_\beta^-)}{(\lambda_o^+ - \lambda_\beta^+)}$	$c \cdot 10^2$
2,000	1,77	1,74	0,6234	1,57	1,57	1,70	1,70	4,472
3,000	2,24	2,22	0,6234	1,93	1,93	1,71	1,71	5,476
5,000	2,96	2,98	0,6232	2,49	2,49	1,73	1,73	7,071
7,500	3,81	3,82	0,6233	3,05	3,05	1,76	1,76	8,660
10,00	4,50	4,52	0,6232	3,52	3,52	1,78	1,78	10,00

(KClO₄/DMSO)

3,000	2,20	2,18	0,6327	1,93	1,93	1,78	1,78	5,476
5,000	2,90	2,91	0,6326	2,49	2,49	1,80	1,80	7,071
10,00	4,36	4,40	0,6324	3,52	3,52	1,85	1,85	10,00

Die Konzentrationen sind in $\text{val} \cdot \text{l}^{-1}$ angegeben. - Werte haben die Dimension $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{val}^{-1}$.

KONZENTRATIONABHÄNGIGKEIT DER ÄQUIVALENTLEIT-
FÄHIGKEIT DES KJ IN DMSO BEI 25°C



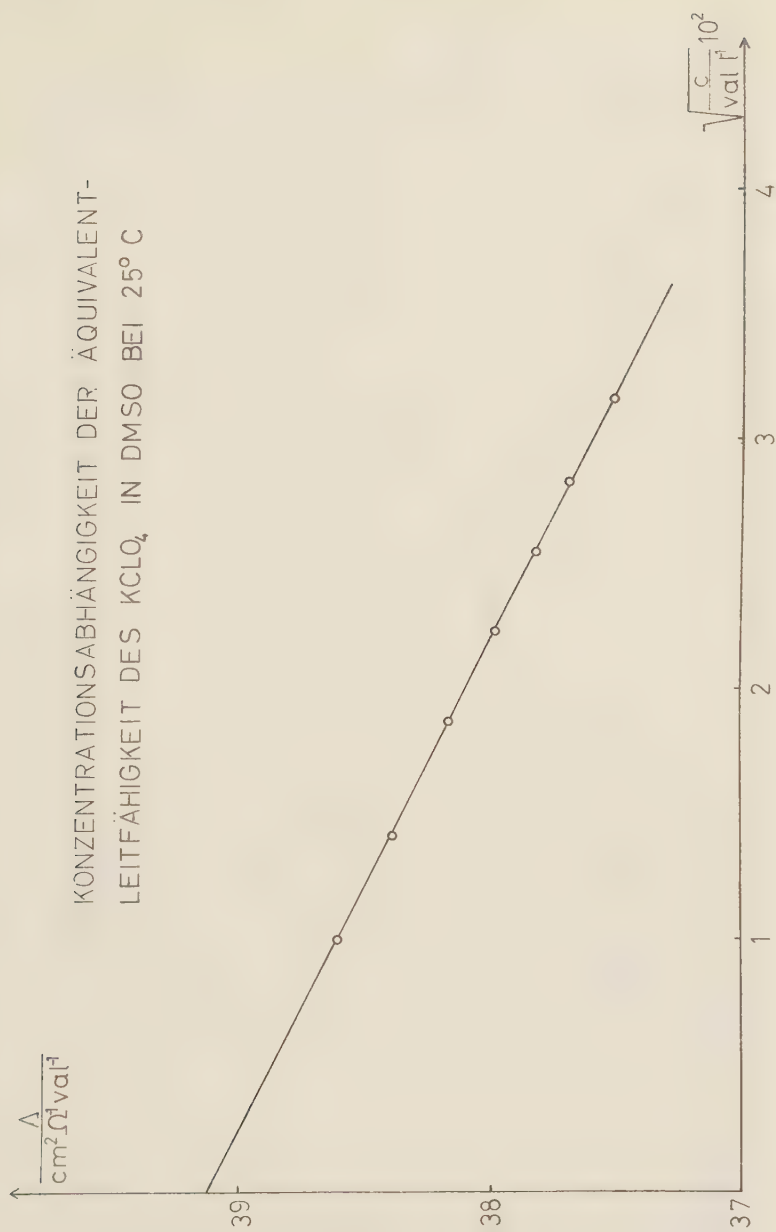


ABB. 2

LONGSWORTH-UND MODIFIZIERTE LONGSWORTH-
FUNKTION FÜR J-IM SYSTEM KJ/DMSO

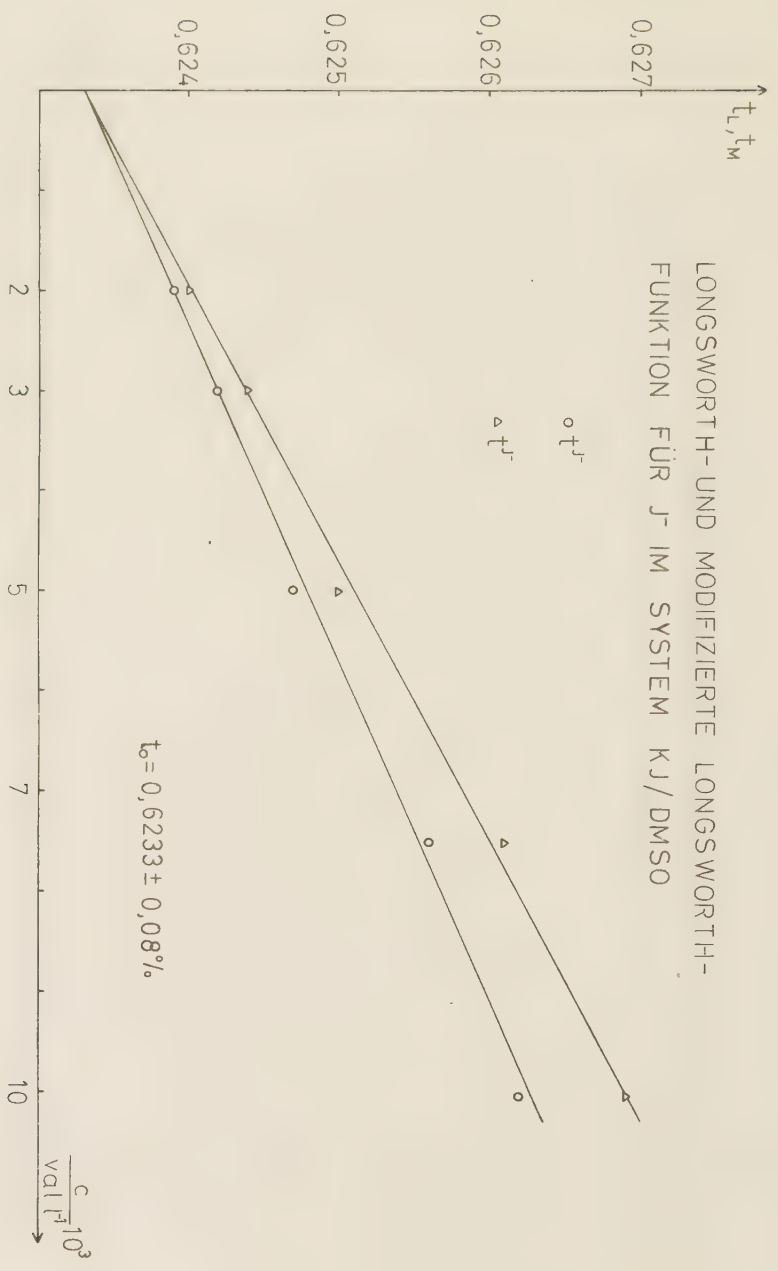


ABB. 3

LONGSWORTH- UND MODIFIZIERTE LONGSWORTH-
FUNKTION FÜR ClO_4^- IM SYSTEM $\text{KClO}_4/\text{DMSO}$

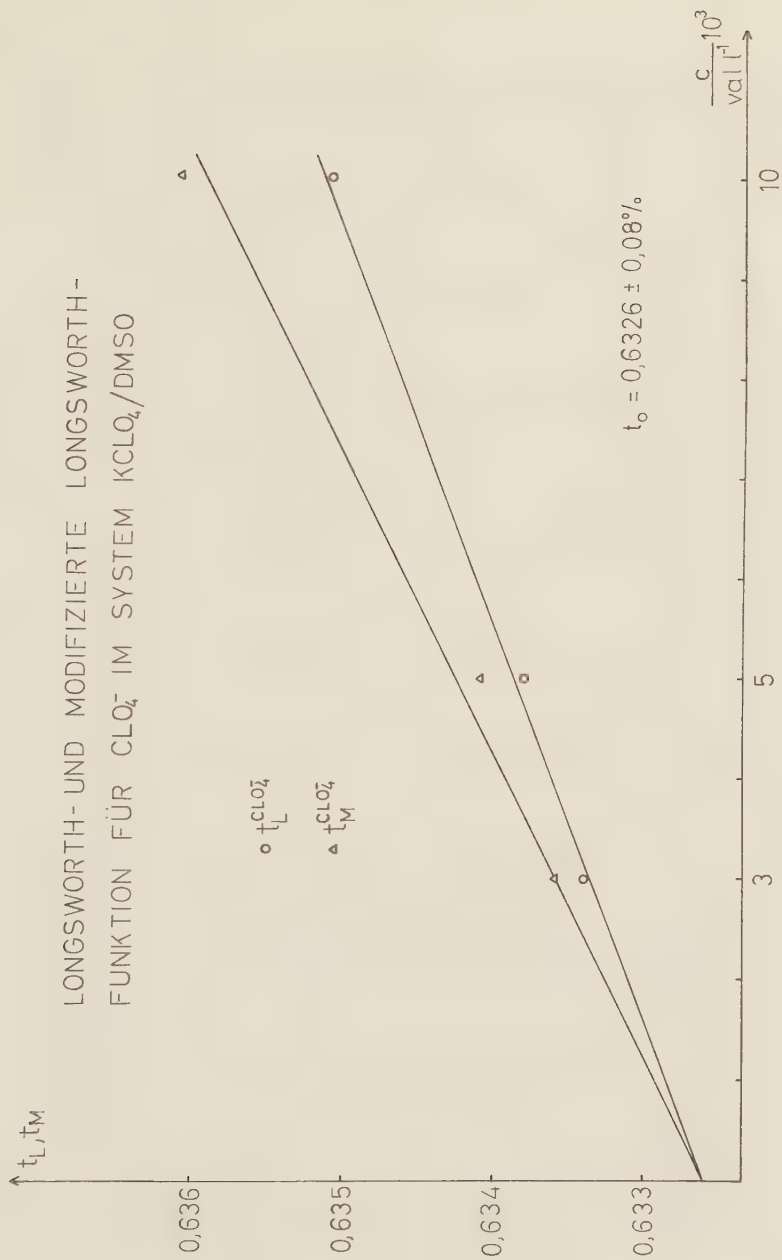


ABB. 4

KONZENTRATIONABHÄNGIGKEIT DER IONENLEITFÄHIGKEITEN DES J, ClO₄⁻ UND K⁺ IN DMSO BEI 25° C

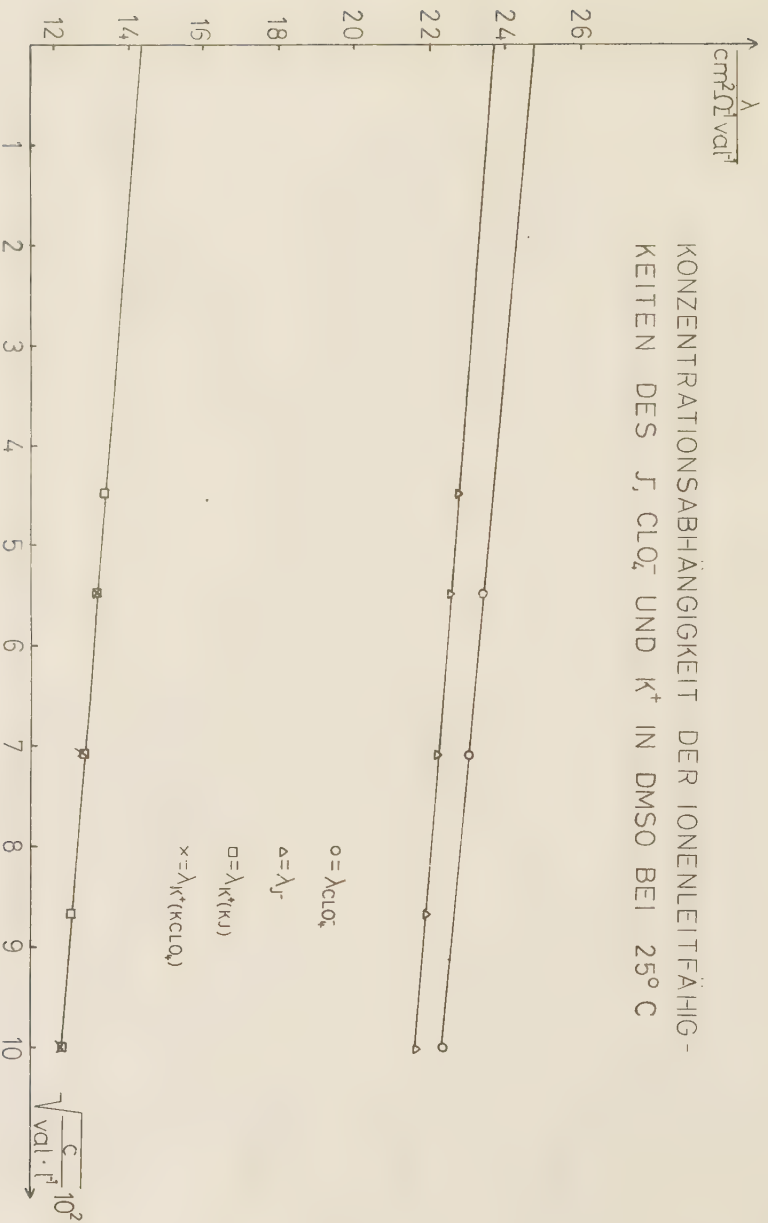


ABB. 5,6

Literaturverzeichnis

- 1) Bier, M., Elektrophoresis, London, (1959)
- 2) Schulze, W., Hornig, M. und Marx, G., Z. physik. Chem. N.F., 53 (1967) 106
- 3) Della Monica, D., Masciopinto, D. und Tessari, G., Trans. Faraday Soc., 66 (1970) 2872
- 4) Arrington, D. E. and Griswold, E., J. Phys. Chem. 74 (1970) 123
- 5) Sears, P. G., Lester, G. und Dawson, L., J. Phys. Chem. 60 (1956) 1433
- 6) Marx, G., Privatmitteilung
- 7) Marx, G., Dissertation, TU Berlin (1963)
- 8) Spiro, M., in Weissberger: Volume 1, Part IIA (New York 1971) ab S. 205
- 9) Marx, G., Habilitation, FU Berlin (1968) 55
- 10) Robinson, R. A. und Stokes, R. H., Elektrolyte Solutions, London, (1959) 125
- 11) Onsager, L. und Fuoss, R. M., J. Phys. Chem., 61 (1957) 668
- 12) Shedlovsky, Th. and Brown, S., J. Amer. Chem. Soc. 56 (1934) 1070
- 13) Fuoss, R. M., J. Amer. Chem. Soc. 79 (1957) 3301
- 14) Longworth, L. G., J. Amer. Soc. 54 (1932) 2741
- 15) Riedel, W., Dissertation, FU Berlin (1971)
- 16) Denison, R. B. und Steele, B. D., Z. physik. Chem., 57 (1906)
- 17) Mac Innes, D. A. and Smith, E. R., J. Amer. Chem. Soc. 45 (1923) 2246
- 18) Longworth, L. G., J. Amer. Chem. Soc., 54 (1932) 2741
- 19) Riedel, W., Dissertation, FU Berlin (1971)
- 20) Butler, J. N., Adv. in Elektrochem. and Elektrochem. Engineering, Vol 7, (1970) 124
- 21) Schl tfer, H. und Schaffernicht, W., Angew. Chem. 72 (1960) 618

- 22) Riedel, W., Dissertation, FU Berlin (1971)
- 23) Jones, G. and Bollinger, G. M., J. Amer. Chem. Soc. 53 (1931) 411
- 24) Dimethyl Sulfoxide, Technical Bulletin, Crown Zellerbach, Chemical Products Division, Camas, Washington
- 25) Jones, G. and Prendergast, M. J., J. Amer. Chem. Soc. 59 (1937) 736
- 26) Kortüm, G., Lehrbuch der Elektrochemie, Weinheim (Bergstr.)
(1966) 16 ff.
- 27) Riedel, W., Dissertation, FU Berlin (1971)
- 28) Dunnet, S. J. and Gasser, R. G. H., Trans. Faraday Soc.,
58 (1964) 922
- 29) Springer, Ch. J., Coetzee, J. F. and Kay, R. L., J. Phys. Chem.
73 (1969) 471
- 30) Evans, D., Zawoyski, C. and Kay, R. L., J. Phys. Chem.
69 (1965) 3878
- 31) Paul, R. Ch., Singla, J. P. and Narula, S. P., J. Phys. Chem.
73 (1969) 741
- 32) Kortüm, G. und Reber, H., Z. Elektrochemie 66 (1962) 345

Die vorliegende Arbeit wurde in der Radiochemischen Abteilung des Instituts für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin angefertigt.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. G. Marx meinen Dank für die Themenstellung, für die intensive Betreuung der Arbeit sowie für die fördernden Diskussionen aussprechen.

Herrn Prof. Dr. W. Schulze gilt mein Dank für sein ständiges Interesse sowie für seine wertvollen Anregungen.

Lebenslauf

- 4.2.42 geboren als Sohn des Bauingenieurs Friedrich Strauß und seiner Ehefrau Edith, geb. Dinse, in Berlin
- 1962 Abitur in Berlin und Beginn des Chemiestudiums an der Freien Universität Berlin
- 1966 Vordiplomprüfung
- 1968 Heirat
- 1969 Mündliche Diplomprüfung
Beginn der Diplomarbeit 'Leitfähigkeitsmessungen des LiJ in wasserfreiem n-Butanol bei 25°C zur Bestimmung der Ionenleitfähigkeiten des Li⁺ und J⁻ und des Elektrolytcharakters' in der Radiochemischen Abteilung des Instituts für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. G. Marx
- 1970 Beendigung der Diplomarbeit
Beginn der Dissertation am selben Ort unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. G. Marx
Wissenschaftlicher Assistent am Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin

Während des Studiums nahm ich an Lehrveranstaltungen folgender Dozenten teil: Broser, Fuchs, Funk, Grottemeyer, Honerjäger, Jahr, Kurrek, Lassen, Lindenberger, Manecke, Riemenschneider, Schenk, Scherhag, Schulze, Überreiter, Vetter, Wiesenberger.

1897: ...
 1898: ...
 1899: ...
 1900: ...
 1901: ...
 1902: ...
 1903: ...
 1904: ...
 1905: ...
 1906: ...
 1907: ...
 1908: ...
 1909: ...
 1910: ...
 1911: ...
 1912: ...
 1913: ...
 1914: ...
 1915: ...
 1916: ...
 1917: ...
 1918: ...
 1919: ...
 1920: ...
 1921: ...
 1922: ...
 1923: ...
 1924: ...
 1925: ...
 1926: ...
 1927: ...
 1928: ...
 1929: ...
 1930: ...
 1931: ...
 1932: ...
 1933: ...
 1934: ...
 1935: ...
 1936: ...
 1937: ...
 1938: ...
 1939: ...
 1940: ...
 1941: ...
 1942: ...
 1943: ...
 1944: ...
 1945: ...
 1946: ...
 1947: ...
 1948: ...
 1949: ...
 1950: ...
 1951: ...
 1952: ...
 1953: ...
 1954: ...
 1955: ...
 1956: ...
 1957: ...
 1958: ...
 1959: ...
 1960: ...
 1961: ...
 1962: ...
 1963: ...
 1964: ...
 1965: ...
 1966: ...
 1967: ...
 1968: ...
 1969: ...
 1970: ...
 1971: ...
 1972: ...
 1973: ...
 1974: ...
 1975: ...
 1976: ...
 1977: ...
 1978: ...
 1979: ...
 1980: ...
 1981: ...
 1982: ...
 1983: ...
 1984: ...
 1985: ...
 1986: ...
 1987: ...
 1988: ...
 1989: ...
 1990: ...
 1991: ...
 1992: ...
 1993: ...
 1994: ...
 1995: ...
 1996: ...
 1997: ...
 1998: ...
 1999: ...
 2000: ...

